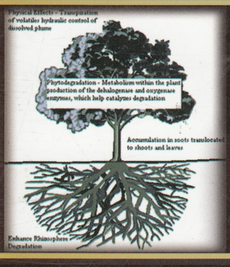
المعالجة الحيوية للتخلص من بقايا ومخلفات المبيدات فى المكونات البيئية

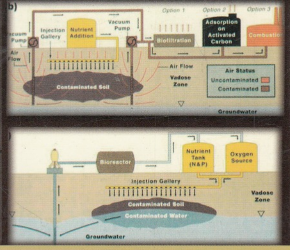
الأستاذ الدكتور

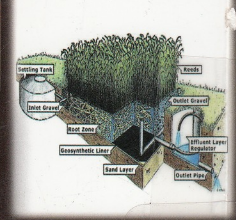
أ . د زيدان هندى عبد الحميد زيدان

أستاذ كيمياء المبيدات و السموم

كلية الزراعة - جامعة عين شمس







الناشر

كانزا جروب

٢٠١٠-٢٠١١

المعالجة الحيوية للتخلص من بقايا ومخلفات المبيدات في المكونات البيئية

زيدان هندي عبدالحميد

أستاذ كيمياء المبيدات والسموم

كلية الزراعة - جامعة عين شمس

الناشر

كانزا جروب

٢٠١٠/٢٠١٦

المعالجة الحيوية للتخلص من بقايا ومخلفات المبيدات في المكونات البيئية

إعداد

أ.د. زيدان هندي عبدالحميد

أستاذ كيمياء المبيدات والسموم

كلية الزراعة - جامعة عين شمس

** الناشر

كانزا جروب

١٦شارع الفلاح - برج الهدى - متفرع من شارع شهاب - المهندسين

الجيزة - جمهورية مصر العربية

ت/ف: ٣٣٠٥٣٦٠١ - ٣٣٠٥٣٦٠٢ - ٣٣٠٥٣٦٠٥ (٢٠٢)

** الطبعة

الاولى ٢٠١٠ (جميع حقوق الطبع والنشر محفوظة للناشر)

** رقم الايداع ٢٠٠٩/١٥٧٠٧

إهـــــداء

إلي

أساتذتي وزملائي

بكلية الزراعة – جامعة عين شمس و الجامعات الأخري ومراكز البحوث والمعاهد البحثية

لما قدموه لي من عون صادق

أبنائي الأعزاء

عمرو زيدان ، أيمن زيدان ، خالد زيدان

وفقهم الله .. فقد كانوا و مازالوا عونا وسندا لنا كل الوقت

أحفادي

زياد عمرو	سلمى أيمن	جمانة خالد
زينة عمرو	سليم أيمن	مريم خالد

إلي

والدي ووالدتي

رحمة الله عليهما

الى الزوجة العزيزة الفاضلة الزوجة التى شاركتنى مر الحياة و حلوها ..

و كانت لى عونا كبيرا ..ولأسرتى خير راعيا

المرحومة بإذن الله تعالى

أ.د. نجوى محمود محمد حسين

رئيس بحوث معهد بحوث وقاية النبات

مركز البحوث الزراعية – وزارة الزراعة

اللهم يا حنان يا منان يا واسع الغفران اغفر لهم وارحمهم وعافهم واعفوا عنهم

واكرم نزلهم ووسع مدخلهم وأغسلهم بالماء والثلج والبرد

ونقهم من الذنوب والخطايا كما ينقى الثوب الأبيض من الدنس

المحتويات

تقديم الكتاب

بعد أن انتهيت من كتاب "مقومات اتخاذ قرار الإدارة المتكاملة للآفات والمبيدات والأعداء الطبيعية" استكمالاً لسلسلة طويلة من الإصدارات عن المبيدات ما لها وما عليها أثرت أن أتناول موضوع الانهيار الحيوي أو معالجة الأماكن التي توجد فيها متبقيات أو مخلفات غير مرغوبة من المبيدات باستخدام الكائنات الحية بأنواعها المختلفة . لقد حققت بعض الدول والمؤسسات نجاحات كاملة في هذا الاقتراب مما ساهم لحد كبير في تخليص البيئة من هذه السموم الفتاكة بعد أن استفحل الفساد والتلوث في جميع المكونات خاصة الماء والهواء والتربة والنباتات وغيرها مما انعكس سلباً على صحة الإنسان والبيئة الشاملة . لاشك أن هناك طرق فعالة كيميائية وطبيعية غير كيميائية تستطيع حل هذه المشكلة ولكن الاعتماد على الكيميائيات سوف يساهم في حل المشكلة جزئياً ولكنه سيؤدي إلى دخول كيميائيات أخرى في البيئة . قد يقول قائل وماذا في هذا الاقتراب طالما أننا نستخدم كيميائيات غير ضارة لا مقارنة بين سميتها بذاتها وسمية المبيدات التقليدية بكل ما تحتويه من مواد فعالة وإضافية وغيرها .

الدول النامية ومن بينها مصر تعاني من مشكلة مخزون المبيدات الراكدة والتي فقدت صلاحيتها للاستخدام منذ سنوات طويلة وهناك تضارب في الآراء عن سبل التخلص منها بشكل أمن تبعاً للتشريعات الدولية والمحلية . البعض يؤيد فكرة محاولات إعادة أو تصحيح المكونات في حالة المستحضرات لأن هذا مستحيل مع المواد الفعالة وكلتا الحالتين لا يضمنا تحقيق الهدف من التعديل أو التصحيح لأن هذه المركبات حدث لجزء كبير منها تحول إلى مركبات أخرى بالقطع تكون أقل سمية عن المركبات الأصلية . البعض الأخر ينادي بإعادة استخدامها ضد نفس الأهداف من الآفات وعلى نفس المحاصيل الموصى بها شريطة أن يجري تحليل لتحديد محتواها من المادة الفعالة والتأكد من خواصها الطبيعية والكيميائية خاصة الذوبانية في الماء والاستحلاب أو التعلق وغيرها على أن يتم التعويض عن هذا النقص عن طريق رفع معدل الاستخدام . بالرغم من عدم اليقين في هذا الاقتراب إلا أن هذا يعتبر الطريق الأكثر أماناً للتخلص من هذه الرواكد . لا يجب نسيان الطرق الطبيعية لهدم هذه المركبات عن طريق تعريضها للأشعة فوق البنفسجية أو ضوء الشمس حتى تتكسر وتتحول إلى نواتج غير ضارة على البيئة مثل ثاني أكسيد الكربون والماء ... كل الطرق السابق ذكرها لها مميزاتها

وبعض العيوب حيث يصعب تحقيق هدم كامل (١٠٠%) للمواد الفعالة وإذا حدث ذلك نتساءل ماذا عن مصير المواد الإضافية وهي كيميائيات لا أمان مطلق عليها .

لذلك كان اقتراب المعالجة أو الهدم بالوسائل الحيوية أيا كانت بكتريا أو فطريات أو طحالب وغيرها من أهم الطرق التي يمكن عن طريقها التخلص من المواد الفعالة والإضافية بشكل قريب من الكمال حيث أن هذه الوسائل قد تستخدم هذه الكيميائيات كمصادر لغذائها أو تقوم عن طريق الإنزيمات التي تفرزها بتكسير هذه المبيدات بشكل يثير الإعجاب بل يصل لحد الإعجاز . لا يمكن تحقيق هذا الإعجاز دون الاختيار المناسب للكائن الحيوي وتوفير الظروف المناسبة كي يعمل ويؤدي دوره بكفاءة و نشاط وغير ذلك هو مطلوب منه . في هذا السبيل يجب التأكد من أن هذه الكائنات قد تفقد قدرتها على هدم المبيدات ومن ثم يجب تجديد المزارع الحيوية كلما أظهرت الاختبارات فقدها للنشاط الهادم .

في هذا المقام أود التأكيد على أن البيئات خاصة الأرضية في الدول النامية تحتوي على ثروات لا تحصى ولا تعد من الكائنات الدقيقة النشطة والفعالة في تكسير وهدم وتحويل العديد من أنواع الكيميائيات العضوية والتي يصعب التعامل معها بالوسائل الأخرى . سوف نقوم بتناول هذه الكائنات ودورها في المعالجة الحيوية للكيميائيات الطبيعية والمخلقة بالتفصيل في هذا الكتاب "تدليلاً لقدرة الخالق العظيم الذي خلق كل شيء بقدر وفي أحسن تقويم" . لا يفوتني أن أذكر التوازن الطبيعي المذهل بين هذه الكائنات رغم اختلاف أنواعها أو أجناسها وبرغم وجودها معاً في نفس البيئة . لقد ساد هذا التوازن الطبيعي بقدرة الخالق الكريم لسنوات عديدة ولم يحدث الخلل إلا عندما تدخل الإنسان متعمداً أو عرضياً بسبب نشاطاته المختلفة ولتحقيق أهداف معيشية وبيئية معينة .

لا يمكن النسيان عن دور هذه الكائنات الدقيقة في إنتاج ما لا يحصى ولا يعد من المواد الطبيعية والكيميائية وغير الكيميائية اللازمة لأوجه الحياة المختلفة للإنسان على سطح الكرة الأرضية . هل نتجاهل الإنزيمات التي تنتجها هذه المخلوقات الدنيئة ؟ هل نتجاهل دورها في عمليات التمثيل والتحول الحيوي للمواد الغريبة عن البيئة ؟ الشيء بالشيء يذكر عن دور النباتات الدنيئة والراقية في امتصاص وهدم المبيدات ونخص بالذكر ورد النيل والسعد وغيرها. لقد أصبحت الميكروبات مصانع لإنتاج المضادات الحيوية وغيرها من الأدوية .

من أكبر المشاكل التي تواجه الدول الصناعية في الوقت الراهن تلوث الأراضي والماء الأرضي والرواسب والمياه السطحية والهواء بالكيميائيات الضارة والسامة . الأولوية على

المستوى القومي الأمريكي حدوث ١٢٠٠ موقع للعمل من بين ٣٢٠٠٠ موقع تمثل مشكلة خطيرة . بالإضافة إلى ذلك تم تقدير وجود ما يزيد عن ٧ مليون تنك خزان تحت الأرض يحدث منه تسرب (Kovalick, 1991) . لقد تم اتخاذ خطوات تشريعية لتقليل أو إيقاف أو إنتاج هذه الكيميائيات أو انفرادها ووصولها للبيئة ومع هذا مازالت تحدث عمليات اتساخ وتلوث البيئة كما كانت في الماضي وسوف تستمر في المستقبل .

لقد أدت الحاجة للتخلص من هذه السموم إلى تطوير تكنولوجيات جديدة تعتمد على تحطيم وفقد سمية الملوثات بدلاً من الطريق التقليدي للتخلص منها . من بين هذه التكنولوجيات استخدام الكائنات الدقيقة والعمليات الميكروبية في فقد سمية وانهيار الملوثات البيئية . ولو أن المعالجة الحيوية ينظر إليها على أنها تكنولوجيا جديدة إلا أن الكائنات الدقيقة تستخدم أو استخدمت بشكل روتيني لمعالجة وتحويل المنتجات العادمة منذ ما يقرب من ١٠٠ عام على الأقل . معالجة المياه العادم في البلديات تعتمد على استغلال الكائنات الدقيقة في نظم تتحكم فيها ومهندسة جيداً . نظم معاملة الحمأة والفيلم الثابت تعتمد على الأنشطة الخاصة بالتمثيل التي تقوم بها الكائنات الدقيقة التي تعمل على انهيار العوادم التي تدخل في نظام المعالجة . الآن أصبح متاحاً مصانع معالجة خاصة للعوادم تحتوي على مجاميع مختارة ومتأقلمة من الكائنات الدقيقة لتنظيف مخرجات عوادم الصناعات المختلفة (Eckenfelder, 1989) .

الموضوع في غاية الأهمية وسأحاول ما استطعت أن أغطيه مع دعاء إلى الله سبحانه وتعالى أن يوفقني لما فيه الخير ويساعدني على تقديم كل ما هو جديد للعاملين في مجال المبيدات والسموم الأخرى .

أ.د. زيدان هندي عبد الحميد

الباب الأول

مدخل عن رؤى المعالجة الحيوية والملوثات الكيميائية الأخرى باستخدام الكائنات الحية

أولاً : مقدمة عن ماهية المعالجة الحيوية للمبيدات وغيرها من الكيميائيات الملوثة للبيئة :

للأسف الشديد فإنه بالرغم من تفاقم المشاكل الناجمة عن استخدام المبيدات وغيرها من الكيميائيات الزراعية على مستوى العالم وفي الدول النامية على وجه الخصوص وانعكاساتها على الصحة العامة وسلامة البيئة زاد استهلاك المبيدات ضربا باقتراب الإدارة المتكاملة للآفات عرض الحائط ونفس الشيء مع القوانين والتشريعات الخاصة بالتداول الأمن لهذه السموم . مما زاد الطين بلة ما استشرى من غش المبيدات والأسمدة وحتى التقاوي وهي عصب المدخلات الخاصة بالإنتاج الزراعي مما انعكس سلباً على الإنتاجية كماً ونوعاً وكلما زادت شدة وصرامة القوانين زاد الغش واللامبالاة في التطبيق مما خلق مشاكل رهيبة على المجتمع الزراعي والصناعي والمدني بكل طوائفه من التلوث بالمبيدات وغيرها من الكيميائيات . لا يجانبني الصواب إذا قلت بأن مشكلة التلوث أو الاتساخ تخفيفاً للواقع الأليم أصبحت تمس كل إنسان على أرض مصرنا العزيزة بداية من الجنين في بطن أمه ثم الرضع والأطفال في عمر الزهور والشباب الضائع من الجنسين والبالغين والشيوخ ولا سبيل للخلاص من هذا الكابوس المخيف سوى رحمة الله القدير سبحانه وتعالى لعله يلطف بعباده.

التطور المذهل في أجهزة الكشف عن المبيدات والكيميائيات الأخرى وتوفير طرق عالية الحساسية لتحليل هذه الكيميائيات أدت إلى حصول المجتمعات على معلومات متضاربة . لقد أصبح الهواء الذي نتنفسه والماء الذي نشربه ونستحم به والأرض التي تنمو فيها مزروعاتنا والبيئات التي تعيش فيها مجاميع الحيوانات والنباتات والإنسان ملوثة بالعديد من الكيميائيات المخلقة . في المناطق الزراعية والأراضي المجاورة والمياه السطحية فإن بعض من هذه الكيميائيات تكون من المبيدات أو نواتج من المبيدات . العديد من هذه الملوثات عبارة عن كيميائيات صناعية تصرف عمداً أو عرضياً في المياه أو الأراضي بعد الاستخدام المقصود . الكيميائيات الأخرى على صورة نواتج ثانوية من

العمليات الصناعية التي لا تتعرض لإمكانيات معالجة العوادم أو النواتج الثانوية التي لم تعامل بدقة . بعض الملوثات تتكون في الطبيعة من المركبات المخلقة والقليل منها يتكون من تفاعل المواد العضوية الطبيعية مع الكلور المستخدم في معالجة الماء للاستهلاك الآدمي .

كقاعدة عامة فإن هذه المركبات العضوية لا توجد بشكل فردي ولكنها توجد في مخاليط بسيطة أو معقدة. المخاليط قد تكون مرتبطة بانفراد أو تخزين أو نقل العديد من الكيميائيات في المياه السطحية أو الأرضية ونظم معالجة العوادم والأراضي أو الرواسب. عدد الكيميائيات التي توجد في الوقت الحالي ضخم وأنواع المخاليط لا تحصى ولا تعد . كذلك فإن تركيزات المركبات الفردية تختلف بشكل كبير وقد تكون أعلى من واحد جرام لكل لتر ماء أو لكل كيلوجرام تربة عند المواقع المعرضة للانسكاب من عربات النقل أو الجرارات للتخلص من العوادم الصناعية أو التي تتسرب من معدات التخزين أو الإزالة للكيميائيات الصناعية . على العكس فإن التركيز قد يقل عن واحد ميكروجرام لكل لتر ماء أو لكل كيلوجرام من التربة على بعد معين من مكان أو نقطة التحرر أو الانسكاب أو التخزين . حتى مع هذه التركيزات المنخفضة فإن بعض الكيميائيات تكون سامة أو أن تحليل المخاطر يشير إلى أن تعرض المجاميع العريضة من البشر إلى هذه المستويات المنخفضة تؤدي إلى تأثيرات ضارة خطيرة على قليل من الأفراد . بالإضافة إلى ذلك فإن بعض الكيميائيات مع التركيزات الواطية تتعرض للتكبير الحيوي وقد تصل إلى مستويات ذات تأثيرات خطيرة على الإنسان والحيوانات والنباتات .

من غير المستغرب أن الكيميائيات المخلقة توجد في البيئة الأدمية وكمثال في المساحات المستخدمة لإنتاج الغذاء والأعلاف والبيئات التي تعضد المجاميع الطبيعية للحيوانات والنباتات . المجتمعات الحديثة تعتمد على تنظيم التعامل مع الكيميائيات العضوية والكميات المستخدمة ضخمة ومذهلة . قيم الإنتاج السنوي من المركبات العضوية في الولايات المتحدة الأمريكية وحدها توضح الأطنان المهولة وهي تمثل جزء من الأنشطة الآدمية (جدول ١-١) .

بالرغم من أن العديد من هذه الكيميائيات تستهلك أو تتحطم إلا أن نسبة كبيرة منها تنفرد وتجد طريقها في الهواء والماء والتربة . الكمية التي تتحرر وتنفرد تتفاوت تبعا لنوع المركب واستخداماته الخاصة ولكن الوكالات المعنية بالتشريع في الدول الصناعية وجدت أن نسب مئوية كبيرة من الكمية الكلية التي تستهلك بواسطة الصناعة والزراعة والأغراض الخاصة تجد طريقها إلى الهواء والماء والتربة . مع التشريعات الصارمة والتعضيد المناسب فإن الكميات التي تتحرر تنخفض بشكل كبير . لقد تأكدت هذه الحقيقة من بيانات

الانــبعاثات في أمريكا (جدول ١-٢) . لذلك فإن التركيز على المعالجة الحيوية في الدول التــي فــيها تشــريعات وتعضيد صارم ينصب على الانفرادات في الماضي عندما كانت التشريعات والتعضيد غير صارمة . خلاصة القول أن الانهيار الحيوي والمعالجة الحيوية للمخلفــات قبل صرفها في البيئة تظل مثار الاهتمام لأنها تمثل جزء من الإستراتيجية التي تستهدف جعل الانبعاثات قليلة .

جدول (١-١) : إنتاج الكيميائيات العضوية في أمريكا عام ١٩٩٦ (كجم × ١٠^٦) .

اثيلين	٢٢,٣٠٠	اثيل بنزين	٤,٧٠٠	١,٣-بيوتادين	١,٧٤٠	انيلين	٤٨٩
بروبيلين	١١,٤٠٠	اثيلين أوكسيد	٣,٢٨٠	اكريلونتريل	١,٥٣٠	أورثوزيلين	٤٠٢
ستيرين	٥,٣٩٠	بارا-زيلين	٢,٨٠٠	بنزين	٩٦٠	٢-اثيل هكسانول	٣٤٥
١,٢- دايكلوروايثان	٥,١٤٠	كيومين	٢,٦٧٠	كحول ايزوبروبيل	٦٢٨		

جدول (١-٢) : انبعاثات المركبات العضوية من الصناعة في أمريكا عام ١٩٩٥ (كجم × ١٠^٦)

ميثانول	١١١	اثيرات الجليكول	١٩,٩
تولوين	٦٦,٢	ستيرين	١٩,٠
زيلين (جميع المشابهات)	٤٣,٤	اثيلين	١٥,٥
ن-هكسلة	٣٥,١	اسيتونتريل	١٣,١
ميثيل اثيل كيتون	٣١,٨	ن-بيوثانول	١٢,٦
دايكلوروميثان	٢٦,٠		

التنــبؤ بالأضــرار التي يحدثها المركب العضوي على الإنسان والحيوانات والنباتات تــتطلب معلومــاتــية لــيس فقــط عن سميتة للكائنات الحية ولكن كذلك عن درجة تعرض الكائــنات الحــية للمركب . الجزء الذي يصرف من المركب لا يمثل في حد ذاته مصدر للضــرر : الإنســان أو الحيوان يجب أن يتعرض كذلك للمركب . عند تقييم التعرض فإن انــتقال المركب الكيميائي ومصيره يجب أن يؤخذ في الاعتبار . الجزيء الذي لا يتعرض

للـــنقل البيئـــي لا يمثل مشكلة صحية أو بيئية فيما عدا على بعض الأنواع عند موضع أو نقطـــة خاصــــة للانفراد حيث يحتمل أن يكون لها تأثير كبير وثيق الصلة بها . هذا بينما المركب الكيميائي قد يتحور تركيبياً أو يتحطم كلياً خلال النقل ومصير المركب خلال النقل ســـواء كان على صورة تحوير التركيب أو تحطيم المركب يعتبر من الأمور الحاسمة في تعـــريف التعرض . المركب الذي يتحور كي ينتج نواتج أقل أو أكثر سمية أو الذي ينهار بشـــكل كامل أو يحدث له تكبير حيوي تمثل عوامل مرتبطة بمصير الجزيء والذي تمثل ضرر أكبر أو أقل للأنواع التي تتعرض للضرر .

عـــند الموضــــع الخاص للصرف أو خلال النقل فإن الجزيء العضوي قد يعمل عن طـــريق الميكانيكـــيات اللاحيوية . التحولات الضوئية الكيميائية تحدث في الغلاف الجوي وعـــند أو بالقـــرب مـــن السطوح من الماء أو التربة أو الخضرة وهذه العمليات قد تسبب تحطـــيم كامل أو تحدث تحوير مؤثر في الأنواع المختلفة من الكيميائيات العضوية . كذلك فـــإن الـــتفاعلات اللاإنزيمية وغير الضوئية الكيميائية تسود في التربة والرواسب والمياه الســـطحية والأرضية وهذه قد تحدث تغيرات كبيرة ولو أن هذه العمليات نادراً إن لم يكن علـــى الإطـــلاق تقوم بتحويل المركبات العضوية إلى نواتج غير عضوية في الطبيعة وأن العديد من التفاعلات اللاإنزيمية تحدث تحوير طفيف في الجزيء ومن ثم فإن المنتج يكون شبيها في التركيب وفي السمية غالباً للمركب البادئ.

العملـــيات الحـــيوية قد تحور الجزيئات العضوية عند موقع الصرف أو خلال نقلها . هـــذه التحولات الحيوية التي تتضمن الإنزيمات كمواد مساعدة تحدث تحويرات مكثفة في التـــركيب والخواص التوكسيكولوجية للملوثات أو المواد المؤثرة كملوثات . هذه العمليات الحـــيوية قد تؤدي إلى حدوث تحول كامل للجزيء العضوي إلى مركبات غير عضوية أو تسبب تغيرات كبرى تؤدي إلى إنتاج مركبات عضوية جديدة أو تؤدي عرضياً إلى حدوث تحويـــرات صغرى فقط . النباتات ولدرجة أقل الحيوانات في الطبيعة أو البيئات المحورة بواســـطة الإنسان قد تسبب عدد من التغيرات في تركيب الكيمياتيات بشكل عريض مما قد يمثل أهمية كبرى في خفض أو في بعض الأحيان زيادة سمية المركب الكيميائي للنبات أو الحـــيوان المعرض له . لقد أدت المعلوماتية المتوفرة إلى الاقتراح بأن المواد الكبرى التي تســـبب الـــتحولات الحيوية في التربة والرواسب والماء العادم والمياه السطحية والأرضية وغيـــرها من المواقع هي الكائنات الدقيقة التي تستوطن هذه البيئات . هذه الكائنات الدقيقة تمـــثل الوسائل الكبرى التي تؤثر على مصير الكيميائيات عند مواضع انفرادها في البيئات التي تمر من خلالها .

الانهيار الحيوي Biodegradation يعرض على أنه الخفض المحفز حيويا في معقد الكيميائيات . في حالة المركبات العضوية فإن الانهيار الحيوي غالبا وليس ضروريا يؤدي إلــى تحــول كثيــر من الكربون والنتروجين والفوسفور والكبريت والعناصر الأخرى في المــركب الأصلي إلى منتجات غير عضوية ، تحول الوسيط العضوي إلى منتجات غير عضوية تعرف بالمعدنة mineralization . الانهيار الحيوي النهائي Ultimate مصطلح يستخدم أحيانا مرادف للمعدنة . لذلك فإنه في معدنة الكربون أو النتروجين أو الفوسفور أو الكبــريت العضـــوية أو العناصر الأخرى ينفرد ثاني أكسيد الكربون أو تتكون صور غير عضوية من النتروجين أو الفوسفور أو الكبريت أو العناصر الأخرى بواسطة الكائن الحي وتـــدخل إلى البيئة المحيطة . تنفس النبات والحيوان عبارة عن عمليات معدنة تعمل على تحطـــيم العديـــد مـــن الجزيئات العضوية للكائنات الحية ولكن معدنة الكيميائيات المخلقة بواسطة العمليات الحيوية تحدث بشمول كبير أو في بعض البيئات بسبب النشاط الميكروبي . فـــي الحقـــيقة فإن الكائنات الدقيقة تعتبر الوسائل الوحيدة سواء كانت حيوية أو لا حيوية تحـــول الكيميائيات المخلقة إلى منتجات غير عضوية . القليل من التفاعلات اللاحيوية في الطبـــيعة تحـــدث تغيـــرات مقارنـــة . هـــذا بسبب مقدرتها على معدنة المركبات الأدمية anthropogenic حيث تلعب الكائنات الدقيقة دورا كبيرا في الأراضي والمياه والرواسب .

العديـــد من الجزيئات المخلقة التي تصرف في هذه البيئات قد تكون سامة مباشرة أو تصـــبح ضـــارة بعد التكبير الحيوي biomagnifications . بسبب أن المعدنة تؤدي إلى تحطـــيم كامـــل للمركب الأصلي وتحويله إلى منتجات غير عضوية فإن هذه العملية تعتبر مفـــيدة . علـــى العكس فإن العمليات اللاحيوية والعديد من العمليات الحيوية ولو أنها تهدم المـــركبات العضـــوية الا أنها تحول بعضها إلى منتجات عضوية أخرى . بعض من هذه المنـــتجات ســـامة ولكن البعض الأخر لا تظهر أي استجابة معاكسة . هذا ولو أن تراكم مركب عضوي في الطبيعة مازال يسبب كما في المادة المعروفة بعدم إحداثها للضرر لحد مـــا إلا أن الطرق الحديثة وقياس التأثيرات التوكسيكولوجية الجديدة قد تثبت أن هذه المادة فـــي حـــد ذاتها غير مرغوبة . أمهات كتب التوكسيكولوجي تحتوي أمثلة عديدة تشير إلى تـــزايد المعلوماتـــية بسبب الطرق والاقترابات الجديدة التي تؤكد أن الكيميائيات التي كان يعـــرف عـــنها عـــدم إحداثها للضرر في الماضي هي في الحقيقة مواد ضارة . لذلك فإن المعدنة في حد ذاتها ذات أهمية خاصة في تخليص البيئات الطبيعية من الأخطار الفعلية أو الممكنة على الإنسان والحيوانات والنباتات .

الكائنات الدقيقة تقوم بإجراء الانهيار الحيوي في العديد من أنواع البيئات المختلفة . تعتبر نظم معالجة النفايات والأراضي والمواقع التحت أرضية للتخلص من عوادم الكيميائيات ومعالجة المياه الأرضية والسطحية والمحيطات والرواسب وأعالي البحار وثيقة الصلة بالملوثات العامة أو المؤثرة . العمليات الميكروبية في الأنواع المختلفة من النظم الهوائية واللاهوائية لمعالجة المخلفات الصناعية والزراعية وتلك الناتجة من البلديات في غاية الأهمية بسبب أن نظم المعالجة هذه تمثل النقطة الأولى لصرف العديد من الكيميائيات في البيئات ذات الأهمية للإنسان والكائنات الحية الأخرى . لقد عرف منذ زمن بعيد أهمية العمليات الميكروبية في تحطيم عدد كبير من المركبات الكيميائية المخلقة في مياه المجاري والصرف . الأراضي تستقبل عدد لا حصر له من الجزيئات الكيميائية المخلقة من العمليات الزراعية ونشر العوادم الصناعية على الأراضي والانتشار العرضي والتخلص من الحمأة وانهيار المواد الطبيعية في الأراضي وقد عرفت هذه الحقيقة منذ حقب ما قبل التاريخ . في هذا القرن أصبح التخلص من العوادم الصناعية على أو تحت سطح الأرض منتشراً قبل أن تتوفر الأدلة عن تلوث المياه الأرضية بشكل سائد ومؤكد ولكن المواقع المجاورة من هذه النقاط الخاصة بالتخلص الكيميائي تحتوي على مجتمعات ميكروبية والتي لا تتأثر بشكل مباشر بواسطة سمية هذه العوادم وتقوم بتحطيم العديد من المركبات العضوية . المياه الأرضية القريبة أو المجاورة لمواقع التخلص من العوادم والبحيرات والأنهار التي تستقبل عن عمد أو بشكل عرضي الكيميائيات والبحيرات والمحيطات تحتوي كذلك على تنوع عالي ونشيط من مجتمعات البكتريا والفطريات والبروتوزوا التي تقوم بشكل مباشر أو غير مباشر بتحطيم العديد من النواتج الطبيعية وكذلك العديد من المنتجات المخلقة . بالإضافة إلى ذلك تظل أنواع من الملوثات ممسوكة على رواسب القاع تحت المياه العذبة ومياه البحار كما أن هذه الرواسب تحتوي كذلك على مجتمعات كبيرة نشطة تمثيليا من الكائنات الدقيقة عضوية التغذية heterotrophic .

المجتمعات الطبيعية من الكائنات الدقيقة في هذه البيئات المختلفة تمتلك تنوع فسيولوجي مذهل . هذه الكائنات ذات مقدرة على تمثيل وفي الغالب معدنة عدد هائل من الجزيئات العضوية . من المحتمل أن كل منتج طبيعي بصرف النظر عن درجة التعقيد ينهار بواسطة نوع واحد أو أنواع أخرى من الكائنات الدقيقة في بعض البيئات الخاصة وإذا لم يحدث الانهيار فإن هذه المركبات التي وجدت على الأرض منذ فترة طويلة بعد ظهور الحياة على الأرض تتراكم بكميات مهولة . نقص تراكم المنتجات الطبيعية في النظم البيئية المحتوية على الأكسجين في حد ذاته تعتبر دليل على أن الكائنات الدقيقة الموجودة فيها تعمل على سلسلة مذهلة من المنتجات الطبيعية . هناك أنواع خاصة من هذه الكائنات تقوم بتمثيل عدد قليل فقط من هذه السلسلة . ولكن توجد أنواع أخرى في نفس المكان أو

المسكن أو البيئة تعمل بمقدرة على خفض الجيران . ولو أن بعض البكتريا والفطريات تعمل على مدى واسع وعريض من المركبات العضوية فإنه حتى وقتنا هذا لا يعرف بوجود كائن معروف عنه المقدرة المحدودة بما فيه الكفاية لتحطيم نسبة مئوية كبيرة جداً من الكيميائيات الطبيعية التي تتكون بواسطة النباتات والحيوانات وغيرها من الكائنات الدقيقة .

على نفس المنوال فإن مجتمعات البكتريا والفطريات تقوم بتمثيل عدد لا حصر له من الكيميائيات المخلقة. عدد الجزيئات التي يمكن أن تنهار تحت الحصر مع أنه من المعروف وجود آلاف من المركبات تتحطم بواسطة النشاط الميكروبي في واحدة أو غيرها من البيئات . من غير الواضح كم عدد المركبات التي تحصى بالملايين من الجزيئات العضوية المعروفة التي تخلق في المعمل أو تجهز صناعيا يمكن أن تتحور بهذه الطرق ولكن هناك قائمة بالكيميائيات المعروف أنها من الملوثات وتلك التي تنتج من الأنشطة الأدمية والعديد منها يمكن أن تتحرر وفي الغالب يحدث لها معدنة بفعل هذه المجتمعات الطبيعية من الكائنات . بسبب أنه لم يختبر سوى القليل جداً من المركبات العضوية المعروفة فإنه من غير المؤكد لأي درجة تعمل الأنشطة الميكروبية على جميع المركبات العضوية ولكن فإن هذا التنوع اتضح على العديد من الملوثات البيئية على الأقل ذات الاهتمام .

لابد من توفير العديد من الظروف حتى يحدث الانهيار الحيوي في البيئة . هذه الظروف تشمل :

أ- توفر كائن حي يمتلك الإنزيمات الضرورية القادرة على إحداث الانهيار الحيوي للمركب أو المركبات المستهدفة . الوجود الجزئي للكائن الحي مع مقدرة مناسبة للتمثيل الهدمي Catabolic potential ضروري ولكنه غير كافي لحدوث الانهيار الحيوي .

ب- يجب أن يؤخذ هذا الكائن في البيئة التي تحتوي على المركب الكيميائي . ولو أن بعض الكائنات الخاصة قد لا تحتوي على الكائن المناسب ذات الإنزيمات الضرورية .

ج- يجب أن يكون المركب الكيميائي في متناول الكائن الحي المحتوي على الإنزيمات المطلوبة . العديد من الكيميائيات تدوم في بيئات حتى في البيئات التي تحتوي على أنواع الكائنات ذات المقدرة على الانهيار الحيوي بسبب أن الكائن لا يكون في متناوله المركب الذي مطلوب تمثيله . عدم التيسر قد ينتج من الوسيط الموجود في البيئات الدقيقة المختلفة من الكائن أو في مذيب غير قابل للمزج مع الماء أو يمتص على السطوح الصلبة.

د- إذا كـان الإنزيم الابتدائي المنوط بالانهيار يوجد خارج الخلايا فإن الروابط التي تعمل عليه بواسطة هذا الإنزيم يجب أن تتعرض لمحفز حتى تؤدي الوظيفة المطلوبة . هذا لا يمثل الوضع دائماً بسبب امتصاص العديد من الجزيئات العضوية .

هـ- يجب أن يكون الإنزيم الذي يحفز الانهيار الابتدائي داخل الخلايا حيث يجب أن ينفذ المركب من سطح الخلية إلى المواقع الداخلية حيث تعمل الإنزيمات . كبدائل فإن منتجات التفاعل خارج الخلايا يجب أن تخترق الخلايا لجعل التحول يحدث .

س- بسبب أن مجموع أو الكتلة الحيوية للبكتريا أو الفطريات تعمل على العديد من المركبات المخلقة صغيرة بداية فإن الظروف التي تسود في البيئة يجب أن تكون محفزة لتعظيم تواجد الكائنات الدقيقة النشطة ((Alexander, 1973 .

بسبب أن الكائنات الدقيقة تعتبر الوسائل الكبرى وربما الوحيدة التي تعمل وتقوم بانهيار مركبات خاصة فإن غياب الكائن الحي من بيئة خاصة أو عدم مقدرته على القيام بالوظيفة المنوط بها تعني في الغالب أن المركب سيختفي ببطيء شديد . إذا كانت الكائنات الدقيقة هي الوسائل الوحيدة للتحطيم فإن المركب الكيميائي لن يتحطم على الإطلاق . إذا لم تتوفر أي من الظروف المذكورة أعلاه فإن المركب الكيميائي سوف يعيش طويلاً . لذلك فإن الكشف عن أن الملوثات العضوية تدوم طويلاً وتظل ثابتة في البيئة يعتبر دليل على أن الكائنات الدقيقة لا تقوم بالعمل أو الوظيفة المطلوبة أو أنها تعمل ببطيء شديد أو لا توجد كائنات دقيقة ذات مقدرة على تحوير الجزيء . في الوقت الحالي لا يوجد تأكيد عن عدد المركبات التي توجد ثابتة ودائمة في بيئة ما أو غيرها بسبب غياب الكائنات الدقيقة في هذا الموقع أو حدوث ظروف لا تحفز الانهيار الميكروبي أو الغياب الكامل في الطبيعة لأنواع الكائنات الدقيقة القادرة على تحول المركبات . أظهرت برامج الاستكشاف أن العديد من مركبات الايدروكربونات الكلورينية التي تستخدم في الزراعة والصناعة والمركبات التي تحتوي على احلالات أخرى خلاف الهالوجينات وغيرها من مراتب المواد التي تدوم لفترات طويلة ثابتة توضح أن الكائنات الدقيقة غير فعالة أو الظروف البيئية السائدة تمنع حدوث أي نشاط حيوي . النجاحات الميكروبية مؤكدة وبوضوح بسبب أن الجزيء العضوي يتحطم وعلى العكس فإن فشلها يعني.وسيلة مؤكدة من منظور دوام وثبات المركب الكيميائي .

REFERENCES

Alexander, M., *Biotechnol. Bioeng.* 15.611-647 (1973).

Anonymous. *Chem. Eng. News* 75(25), 38-79 (1997).

Hanson, D. J. *Chem. Eng. News* 75(23), 22-23 (1997).

ثانيا : الرؤى الخاصة بالمعالجة الحيوية Overview of bioremediation

بعد هذا الاستعراض المختصر يظل السؤال الآتي مطروحا :

ما هي المعالجة الحيوية What is Bioremediation ؟

يمكـــن تعـــريف المعالجة الحيوية على أنها أي عملية تستخدم فيها الكائنات الدقيقة أو إنزيماتها لإعادة البيئة التي تغيرت بواسطة الملوثات إلى وضعها الأصلي .

Bioremediation can be defined as any process that uses microorganisms or their enzymes to return the environment altered by contaminants to its original condition.

المعالجـــة الحيوية قد تستخدم لمهاجمة وهدم ملوثات خاصة مثل المبيدات الكلورينية التـــي تنهار بواسطة البكتريا أو قد يتخذ إجراء أكثر عمومية مثل ما يحدث مع انسكاب الـــزيت والـــذي يمكن هدمه وتكسيره باستخدام طرق متعددة بما فيها إضافة السماد لتحفيز وتسهيل انهيار وتكسير الزيت الخام بواسطة البكتريا وليست جميع الملوثات سهلة المعالجة خلال استخدام المعالجة الحيوية وكمثال العناصر الثقيلة مثل الكادميوم والرصاص التي لا يســـهل امتصاصـــها أو مسكها بواسطة الكائنات الدقيقة . تكامل العناصر مثل الزئبق في السلســـلة الغذائية قد تجعل الأمور الأكثر سوءاً حيث تقوم الكائنات الحية بالتراكم الحيوي لهذه العناصر .

هـــذا يشـــير إلـــى وجـــود عدد من المميزات لاقتراب المعالجة الحيوية حيث يمكن استخدامها في المناطق التي لا يسهل الوصول إليها بدون حفر excavation . كمثال تناثر أو انسكاب الايدروكربونات (أو أكثر تحديداً : الجازولين) والذي قد يسبب تلوث آبار الماء الأرضـــي تحـــت ســـطح الأرض حـــيث أن حقن الكائنات الدقيقة المناسبة في توافق مع المـــركبات التـــي تكـــون الأكســـجين لابد وأن يسبب خفض كبير ومعنوي في التركيزات المنســـكبة بعـــد فترة من الوقت . هذا الاقتراب أقل تكلفة بدرجة كبيرة عن الحفر المتبوع

بالـــدفن في أي مكان او في المحارق كما أنه يقلل أو يوقف الحاجة للضخ والمعالجة وهي العملية الشائعة عند الأماكن التي لوثت الايدروكربونات الماء الأرضـي .

بوجه عام يمكن تقسيم تكنولوجيات المعالجة الحيوية إلى المعالجة في نفس الموقع in situ أو خارج الموقع ex situ . في المعالجة في مكان التلوث يمكن معالجة المادة الملوثة في نفس المكان بينما المعالجة في الخارج تتضمن إزالة المادة الملوثة ومعالجتها في مكان آخـر . بعـض الأمـثلة عـن تكنولوجـيات المعالجـة الحيوية تشمل الصرف الحيوي bioventing وزراعـة الأرض farming والمفـاعلات الحيوية bioreactors والاكثار الحيوي bioaugmentation والتنشيط الحيوي biostimulation .

السـباخ أو الكومبوست عبارة عن البقايا المتحللة من المواد العضوية (ذات الأصول النباتـية والحيوانية) . يستخدم الكومبوست في الحدائق والمزارع خلطا مع التربة . يعمل الكومبوسـت علـى تحسين تركيب التربة وزيادة كمية المادة العضوية كما يزود الأرض بالمواد المغذية . الكومبوست هو الاسم الشائع للدبال Humus الذي يعتبر ناتج تحلل المادة العضـوية . التحلل يحدث أوليا بواسطة الميكروبات ولو أن المخلوقات الأكبر مثل الديدان والنمل تسـاهم بدرجـة كبيرة في هذه العملية . يحدث التحلل طبيعيا في جميع أو معظم البيـئات ولكـن البيئات العدائية hostile مثل الدفن في الأرض أو في الصحاري متناهية القاحلية تمنع الميكروبات وغيرها من المحللات من البقاء والازدهار thriving .

التسبيخ Composting ما هو إلا تحلل متحكم فيه للمادة العضوية . بدلا من السماح للطبـيعة بالقيام بدورها البطيء فإن القائم بعملية التسبيخ أو إعداد وعمل السباخ يوفر بيئة مناسـبة تزدهـر فـيها الكائنات التي تقوم بالتحلل decomposers . لتشجيع الميكروبات الأكثر نشاطا فإن بالات الكمبوست تحتاج للخلط المناسب للمواد الآتية :

الكـربون والنتروجين والاكسجين (الهواء) : تحلل الماء يحدث حتى في غياب بعض مـن هـذه المـواد ولكن التحلل لا يحدث بسرعة ولا يثير السرور كمثال أكياس بلاستيك الخضـروات التي توضع في ثلاجة البيت تتحلل بواسطة الميكروبات ولكن غياب الهواء يشجع الميكروبات اللاهوائية التي تنتج روائح غير مقبولة .

جمـيع الـدلائل عـن عمل بالات الكمبوست تستهدف خلق بيئة مناسبة للنظام البيئي للـتحلل . الـنظام البيئـي في بالة الكمبوست هو الميكروكوسم microcosm لنظم البيئة الأكبـر . البيـئة الصـحيحة يجب أن تصان لصالح مجتمع المحللات الصحيح والعنيف . بالإضـافة إلـى المحلـلات التـي تعمل مباشرة على المحتوى العضوي للبالة فإن بالات

الكمبوست تزود المأوى والمسكن لتلك الكائنات التي تفترس المحللات المباشرة . لذلك فإن عوادمها تصبح جزء من العملية .

المحللات الأكثر فاعلية هي البكتريا والكائنات الدقيقة الأخرى . من الكائنات الهامة كذلك البكتريا وفطريات الأعفان والبروتوزوا والأكتينومايسيتيس وهي كائنات تقع بين الفطر والعفن وترى في الغالب على شكل خيوط بيضاء في المادة العضوية المتحللة . على المستوى الميكروسكوبي فإن ديدان الأرض والنمل والقواقع وحيوان الفية الأرجل وبق النشارة وغيرها تعمل على استهلاك وهدم المادة العضوية أم أربعة وأربعين وغيرها من المفترسات تتغذى على هذه المحللات . هدف عمل كومة الكمبوست يتمثل في توفير البيئة الصحية والمواد المغذية للبكتريا وهي أسرع المحللات . تحدث عملية تكوين الكمبوست السريعة عندما يتم توفير النسبة النموذجية بين الكربون والنتروجين معبراً عنها بالوزن الجاف للمركب الكيميائي وقد وجد أن أفضل نسبة هي ٢٥ : ١ وحتى ٣٠ : ١ . بكلمات أخرى فإن المواد التي توضع في كومة الكمبوست يجب أن تحتوي على كربون ٣٠ مرة أكثر من النتروجين . مصادر الكربون العالي تقدم السليلوز التي تحتاجه البكتريا المحللة لتحويله إلى سكريات وحرارة . مصادر النتروجين العالي تقدم البروتين المركز والذي يسمح لبكتريا الكمبوست بالزيادة والازدهار .

إذا تكلمنا عن مكونات الكمبوست نقول أن الغرض من كومة الكمبوست هو تحقيق بيئة صحية وتوفير المواد المغذية للمحللات السريعة وهي البكتريا . من أهم المصادر ذات النتروجين العالي النباتات الخضراء سواء طازجة أو ذابلة مثل مخلفات المحصول والعشب والنجيل والحشائش وسباخ الحيوانات التي تتغذى على الخضرة ومخلفات الدواجن والحشائش البحرية فهي تقدم كميات من النتروجين وقليل من الكربون أسباخ الأحصنة تقدم مصادر غنية من الكربون والنتروجين . سباخ الأغنام والأبقار لا تحقق الحرارة المرتفعة كما في سباخ الدواجن والأحصنة ومن ثم تحتاج فترة طويلة لإنتاج الخلط المناسب للمكونات . البعض يفضل إضافة عبوة كاملة من المصدر النتروجيني مع عبوة كاملة من مصدر الكربون . إضافة المخاليط بشكل مناسب يزيد من معدل التحلل ولكن بعض الناس يفضلون وضع المواد في طبقات بالتبادل كل منها ١٥سم (٦ بوصات) مما يساعد في تقدير الكميات . وضع مصادر الكربون والنتروجين منفصلة في الكومة تقلل من كفاءة الكمبوست وفترة تجهيزه . توجد طريقتان أوليتان لعمل الكمبوست تحت الظروف الهوائية . عمل الكمبوست النشطة (أو الساخنة) تسمح بازدهار البكتريا الأكثر فاعلية وتقتل معظم الممرضات والبذور . الثانية تنتج الكمبوست بسرعة وهي السالبة (أو الباردة) والتي تجعل الطبيعة تقوم بدورها بطريقة سليمة وتترك العديد من الممرضات والبذور ساكنة في

الكومة. معظم الطرق التجارية والصناعية لعمل الكمبوست تتبع الطرق الفعالة أو النشطة. هذا يؤكد الحصول على منتج عالي الجودة وخلال وقت أقصر.

القائمـــون بعمـــل الكمبوست في المنازل يستخدم مدى من الطرق تتفاوت من الطرق متناهـــية السالبية (يقومون بإلقاء كل شيء في كومة في ركن من المبنى ويتركونها وحدها لمـــدة عام أو عامان) وحتى الطرق متناهية النشاط (مع استكشاف الحرارة وتدوير الكومة وتقليـــبها بانـــتظام وضـــبط المكونات كل فترة) وخلط المكونات. بعض القائمون بتجهيز الكمبوســـت يضـــيفون مساحيق معدنية لامتصاص الروائح حيث أن الكومة المصانة جيداً نـــادراً ما تصدر روائح كريهة. إذا أشرنا إلى الميكروبات وسخونة الكومة نقول أن كومة الكمبوست تحفظ مدفونة وتكون في صورة إسفنجية وهذا يحقق الرطوبة المطلوبة لازدهار جمـــيع أنواع الحياة حيث تتوفر البيئة المناسبة في الكومة مما يمكن الميكروبات في إبداء الدور المنوط بها. البكتريا والكائنات الدقيقة تقع في مجاميع مختلفة تبعاً للحرارة النموذجية المناســـبة لها وكم من الحرارة تقوم بإنتاجها أثناء تأدية وظائفها. البكتريا المحبة للرطوبة تتـــتعش فـــي درجـــات الحرارة المتوسطة من ٢٠ – ٤٠م. حيث أنها تقوم بتحليل المادة العضوية فإنها تفرد حرارة ومن ثم فإن الجزء الداخلي من الكومة ترتفع درجة حرارته.

الكومة يجب أن تكون بعرض واحد متر وبارتفاع واحد متر وبطول ما أمكن عمليا. ميـــزة أن تجعـــل الكـــومة بحجم ١م^{3} جعلها ذات كتلة مناسبة بما يسمح بارتفاع الحرارة للدرجة الملائمة لتحلل المادة العضوية. المدى النموذجي من الحرارة يتأرجح حول ٦٠^{o}م (١٤٠^{o}ف) والتـــي تقـــتل معظم الممرضات وبذور الحشائش كما تقدم بيئة مناسبة للبكتريا المحبة للحرارة thermophilic وهي من أسرع المحللات. مركز الكومة يجب أن يكون دافـــئا بشـــكل كافي أي يكون ساخنا لحرق الأيدي العارية. إذا لم يتحقق ذلك تكون هناك أســـباب لهـــذا الفشـــل ومـــنها: الكومة رطبة أو مبلولة بشكل كبير مما يؤدي إلى استبعاد الأكسجين المطلوبة لبكتريا التحلل أو تكون الكومة شديدة الجفاف لدرجة أن البكتريا لا تجد الرطوبة التي تحتاجها للمعيشة والتكاثر. إذا كان البروتين غير كافي يجب إضافة محلول مادة غنية في البروتين إذا كان ذلك ضروريا أو يعاد تهوية الكومة.

اعتماداً على السرعة التي يراد اكتمال الكومة الناضجة يمكن تقليب الكومة مرة واحدة أو أكثـــر حـــيث تقلـــب الطبقة الخارجية للداخل والعكس صحيح وكذلك تهوية المخلوط. إضـــافة الماء في هذا الوقت يجعل الكومة هشة مثل الاسفنج. من النصائح والدلائل تدوير أو تقليب الكومة عندما تبدأ درجة الحرارة المرتفعة في الانخفاض مما يشير إلى أن مصدر الغـــذاء للبكتـــريا الأسرع في التحلل (في وسط الكومة) قد استهلك بشكل كبير. بعد وقف ارتفاع الحرارة بعد تقليب الكومة لا تكون هناك ميزة لإجراء تقليب لاحق للكومة. عندما

تصــبح الكــومة قــريبة مــن السواد تكون ذلك دليل على صلاحيتها للاستخدام . بعض المتمرسون يفضلون ترك الكومة حتى تنضج لما يزيد عن عام وهذا يحقق فوائد من الكومة الكبموست لمدة أطول .

الازديــاد الحــيوي Bioaugmentation يعنــي إدخــال مجمــوعة من السلالات الميكــروبية الطبيعــية أو الأنــواع المهندســة وراثــيا لتحقــيق المعالجــة الحــيوية bioremediation . في العادة فإن هذه الخطوة تتضمن دراسة الأنواع الداخلية المستوطنة فــي المــنطقة . إذا كان النوع المحلي لا يملك ماكينة التمثيل التي تمكنه من القيام بعملية المعالجة الحيوية يمكن بل يجب تقديم أنواع خارجية exogenous تملك المسارات التمثيلية المطلوبة إلى الوسط .

المعالجة Remediation تعني التخلص من التلوث أو الملوثات من الأرض (بما فيها الرواســب فــي المجاري المائية) لتحقيق الحماية العامة للبيئة أو من مواقع الأرض البنية حتــى يمكن إعادة استخدامها . إعادة استخدام هذه المواقع البنية من الحقول تعتبر جزء من حركة اندماج المدنية وتسمح بإعادة خلق المساحات الصناعية التي تحللت سابقاً وفي بعض الأحيان للصناعة ولكن في الغالب لغرض إنشاء مساكن السكنى بكثافة خاصة في المناطق جمــيلة المنظــر (على طول الموانى والأنهار) وبالقرب من وسط المدينة أو أماكن النقل الكبرى مثل محطات السكك الحديدية .

المعالجة بوجه عام تمثل حزمة أو سلسلة من التشريعات وتعتمد على تقويم المخاطر الصــحية والايكولوجــية حــيث لا توجد معايير تشريعية مناسبة أو عندما تكون المعايير القياسية مجرد نصائح (يطلق عليها في الغالب الأهداف الابتدائية للمعالجة Preliminary "PRG's"remediation) . المعالجــة تعني وسط جديد وهو يمثل وجود وسط في وسط آخــر ((Richard Grusin, 1999 . في أمريكا فإن أكثر المتشددين نحو PRG's ينتمون إلــى وكالــة حماية البيئة الأمريكية المنطقة التاسعة EPA وكذلك الوكالة نفسها في كندا . يوجد في دول الاتحاد الأوروبي قواعد قياسية يطلق عليها Dutch standard . ولكل دولة معاييرها القياسية .

عــندما يعــتقد أن موقع ما ملوث يجب إجراء تقييم للوضع اهتداء لتاريخية استخدام الموقــع والمــواد المســتخدمة ممــا يســاعد في وضع إستراتيجية وطبيعة أخذ العينات والاختبارات الكيميائية واجبة الإجراء . يجب أن يؤخذ في الاعتبار أن المواقع المجاورة أو التــي تم استصلاحها بالتسوية أو الملأ قد تكون ملوثة كذلك . كمثال فإن موقف أو محطة العربات قد تسوى باستخدام النفايات الملوثة لتسويتها بالملأ . لذلك يكون من الأهمية اعتبار

وضـــع التلوث هذا احتمال انتقاله للتربة والماء والهواء . لذلك يجب إجراء اختبارات على الأتـــربة وسطح التربة والمياه السطحية والأرضية قبل وبعد المعالجة الحيوية . هذه النقطة أو هـــذا التوجه يثير الجدل لأن الجميع لا يريدون أن يتحملوا أي تكاليف لتنظيف الموقع . لـــذلك فإنـــه إذا وجدت هذه المواقع ملوثة يشار إليها علانية وكتابة مما يؤدي إلى خفض قيمـــتها إذا أريـــد بيعها . للأسف الشديد لا يوجد من يقبل الإسهام في تكاليف تقييم وضع الـــتلوث . المؤسســـات التي تقوم بإجراء الاختبارات للكشف عن وضع التلوث إجباريا في المواقـــع المطلـــوبة يتوفر لها الحماية فيما يتعلق بنتائج التقييم عن الوكالات البيئية المعنية بالموضوع . تقدم بيانات أو معلوماتية خاصة تبعا لقانون حرية المعلوماتية لا تنطبق عليها إجراءات الحماية .

لابـــد مـــن توفير الميزانيات المطلوبة لتنفيذ برامج المعالجة أو التخلص من الملوثات عـــن طريق فرض رسوم أو ضرائب معينة على المصانع التي تلوث البيئة بما يمكن من معالجة المواقع الملوثة أو إجبار هذه المصانع على القيام بعمليات المعالجة لتخليص المواقع مـــن الـــتلوث . بعـــض الدول تأخذ طريقا آخر حيث تستقطع مساحة معينة من الأراضي وتعرضها لإقامة مباني للسكنى بأسعار عالية وتأخذ فرق الأسعار لأجراء عمليات التنظيف من الملوثات وإعادة البناء والعرض للبيع على صورة وحدات سكنية .

تكنولوجـــيات المعالجـــة مـــتعددة ومختلفة وللحصول على معلومات تفصيلية يمكن الـــرجوع للموقع http://www.clu-in-org . بعض التكنولوجيات تثير الجدل خاصة أي شـــيء يتضـــمن استخدام المحارق تحت درجة حرارة منخفضة نسبيا بسبب مخاطر انفراد الديوكسين في الغلاف الجوي من خلال الغازات العادمة المنبعثة . لهذا السبب فإن مقترح المعالجـــة دائمـــا يستخدمون مسميات أخرى مثل المؤكسد الحراري thermal oxidizer والتحريـــر الحـــراري المباشـــر لتقلـــيل تفكير العامة عن مخاطر المحارق . مع هذا فإن المحارق التي تستخدم درجة حرارة عالية متحكم فيها مع وجود مرشحات للغازات العادمة المنطلقة لا تمثل أية مخاطر .

معالجـــة المشـــاكل البيئـــية خـــلال الوســـائل الحيوية يطلق عليها "المعالجة الحيوية bioremediation" والاســـتخدام الخاص للنباتات في هذا السبيل يعرف بالمعالجة النباتية phytoremediation . مـــن الأمـــثلة الـــتحديد أو التطويق الكامل لمنطقة معينة بواسطة الحكـــومة المركزية بالرغم من معارضة الحكومات المحلية والمجتمعات المحلية لمصانع الكيميائـــيات الأولى لوضع الميزانيات المطلوبة الخاصة بالمعالجة الحيوية اللازمة لإعادة تطويـــر المناطق السكنية التي تستوعب كثافة سكانية عالية وإقامة خطوط السكك الحديدية والمكاتب في أستراليا . يمكن الرجوع إلى http://rhodesnsw.org .

المعالجـــة النباتـــية phytoremediation اصـــطلاح تقني يستخدم لوصف معالجة المشـــاكل البيئية من خلال استخدام النباتات . بعض النباتات قادرة على استخلاص المواد الضـــارة مـــثل الزرنيخ والرصاص واليورانيوم من التربة والماء . من أمثلة هذه النباتات alpinepennycress وهـــو نـــبات ذات مقـــدرة عالـــية على تجميع مستويات عالية من الكادمـــيوم والـــزنك طبيعـــياً مـــن البيئة . هذا النبات يطلق عليه المجمع الفائق hyper accumulator لهذه المعادن والتي إذا وجدت في مستويات عالية بشكل غير عادي تحدث سمية للعديد من النباتات . من الأمثلة الأخرى لهذه المجمعات الفائق نبات brackro fern هذا النبات يستخلص الزرنيخ من الأرض بمعدلات عالية كثيراً عن النباتات الأخرى . يتم تخـــزين الزرنيخ في أوراق هذا النبات بمعدلات أكبر ٢٠٠ مرة عما يوجد في التربة مما يحقـــق نجـــاح بـــرامج فعالة وعملية لتنظيف الأرض . تستخدم نباتات عباد الشمس كذلك لتنظيف الأرض من اليورانيوم بالقرب من شيرنوبيل .

برامج التربية النباتية والهندسة الوراثية تمثل طرق قوية في تحفيز القدرات الطبيعية للنـــباتات أو إدخـــال هـــذه القدرات في أنواع بديلة من النباتات التي قد تكون أكثر ملائمة للظروف البيئية .

مـــدى المعـــاملات الحيوية للمشاكل البيئية كما وصفت في مضمون المعالجة النباتية تتكون في الواقع من العديد من العمليات نذكرها فيما يلي :

* الاستخلاص النباتي phytoextraction – امتصاص المواد من البيئة مع التخزين فـــي النـــباتات (التـــراكم النباتـــي phytoaccumulation) . * الثـــبات النباتـــي phytostabilization أو تقلـــيل حـــركة أو انتقال المواد في البيئة . كمثال تحجيم تسرب المـــواد التـــي تلـــوث الأرض . * التنشيط النباتي phytostimulation أو تحفيز النشاط الميكروبـــي لانهـــيار الملـــوثات خاصـــة وتقلـــيدياً حول جذور النباتات . التحول النباتي phytotransformation وهـــو امتصـــاص المواد من البيئة مع حدوث انهيار في داخل النـــباتات phytodegradation . * التطايـــر النباتي phytovolatilization وهو يعني إزالة المواد من التربة أو الماء مع تحررها وانفرادها في الهواء وربما إزالة المعادن الثقيلة من الماء الأرضي .

في دراسة منشورة في مجلة hemosphere, في عام ٢٠٠٤ Dec, 57(10), 1439-47 أشـــارت إلـــي إمكانية المعاملة المسبقة لفوق أكسيد الايدروجين والنظام النباتي لعلاج تلوث الأرض ((Lin Qetal, 2004) . لقد تم اختيار فوق أكسيد الايدروجين بشكل عـــريض كمـــادة مؤكســـدة كيميائية في المعالجة الكيميائية أو كمانح للاكسجين في موقع

المعالجـــة الحيوية للملوثات العضوية . في هذه الدراسة أجريت معاملة مسبقة بفوق أكسيد الايدروجـــين والنظم النباتية لمعرفة قدرتها في معالجة الأرض الملوثة بالعناصر الثقيلة أو العناصـــر الثقـــيلة المرتبطة مع المواد العضوية في الأرض الملوثة . لقد تم جمع الأرض الملوثة بالعناصر الثقيلة من منطقة صناعية كثيفة في بلدة Fuyang بمحافظة Zhejian في الصين . كذلك تم جمع الأرض الملوثة بالعناصر الثقيلة والمواد العضوية من نفس الأرض الملوثة مع تقويتها بكمية ١٠٠ ميكروجرام لكل جم(-١) من مركـــب ٤,٢-دايكلوروفينـــول (DCP-٢,٤) . أظهرت النتائج أن فوق أكسيد الايدروجين H_2O_2 يحسن اختصار ٢,٤-DCP ويزيد من تيسر النحاس والزنك في الأرض . الزيادة الكبيرة في الكربون العضوي المـــذاب (DOC) فـــي عملية الاكسدة يحتمل أن تكون السبب الرئيسي للزيادة الكبيرة في الـــنحاس Cu الـــذائب في الماء تحت ظروف درجة الحموضة العالية . الزنك الذائب في المـــاء (Zn) يســـهل اعـــادة ارتباطه بمكونات التربة في نفس الوقت ولفترة ما ولا يوجد ارتـــباط موجب مع الكربون العضوي المذاب . الزراعة بحشيشة الراي تؤثر على سلوك الملـــوثات فـــي الأرض . لقد لوحظ أن اختفاء ٢,٤-DCP قد يحفز بواسطة وجود جذور النـــباتات وتيســـر النحاس والزنك في الأرض المزروعة تتغير بسبب ميكانيكيات الحركة وإعـــادة الارتباط في منطقة الريزوسفير . تلوث ٢,٤-DCP سبب التيسر الأكبر للنحاس والزنك في المعاملة المسبقة بفوق اكسيد الايدروجين . لكن مع زراعة حشيشة الراي كان من السهولة إعادة الارتباط في المرحلة الأقل تيسراً في الريزوسفير . لقد زادت تركيزات الـــنحاس والزنك في السيقان مع المعاملة بفوق اكسيد الايدروجين . لذلك أدت هذه النتائج إلى الاقتراح بأن المعاملة المسبقة بفوق اكسيد الايدروجين تعتبر من الطرق المبشرة لتحفيز اختفاء الملوثات العضوية الثابتة (POP) وتحفز ذوبانية النحاس والزنك في الأرض . دمج المعاملـــة المســـبقة بفوق اكسيد الايدروجين والنبات المناسب قد تكون بديل كافي لمعالجة الأرض الملوثة بالعناصر الثقيلة وحدها أو مع المواد العضوية .

ما هو الجديد في موضوع المعالجة الحيوية Bioremediation ؟ الجديد يتمثل في استخدام العمليات الميكروبيولوجية في معالجة الأراضي والماء الأرضي والأوساط البيئية المشـــابهة . هـــذه الـــنظم تختلف عن النظم التقليدية لمعاملة الماء العادم من نواحي أنواع الكيميائـــيات الواجب هدمها والوسط أو النظام الذي يحدث فيه الانهيار . المواقع المستهدفة وغيـــرها يتكـــرر تلـــوثها بمخاليط متعددة من المركبات العضوية مثل الكريزوت وزيوت الوقـــود أو مخالـــيط المذيبات العضوية . تركيزات الملوثات الفردية تختلف بدرجة كبيرة داخـــل الموقـــع مـــع بعـــض المناطق التي يوجد فيها تركيزات متناهية الصغر من المواد الموجـــودة ومناطق ساخنة أخرى "hot spots" تحتوي على تركيزات أعلى بما يزيد عن

مليون مرة . في الغالب فإن العوادم غير العضوية مثل المعادن توجد كذلك في البيئة . من الأشـياء التـي تحمـل أو تركب على عدم تجانس مكونات العوادم ما يمثل طبيعة الوسط الملـوث . علـى خلاف نظم معاملة عوادم البلديات مثل إمكانيات ووسائل معاملة الحمأة المنشـطة والتي فيها تكون الظروف ملائمة لتأكيد التجانس والخلط المتجانس فإن المعالجة الحـيوية يجب أن تتناول المراحل المتعددة حيث أن البيئات غير المتجانسة مثل الأراضي التي توجد فيها الملوثات توجد في ارتباط مع جسيمات الأرض أو ذائبة في سوائل الأرض أو في هواء الأرض .

بسـبب هذه التغيرات الإضافية فإن المعالجة الحيوية الناجحة تعتمد على تداخلات أو اقتـرابات صـارمة داخلـية تتضـمن الاتجاهـات أو الفـروع العلمـية مـثل الهندسة والميكروبيولوجـي والايكولوجي والجيولوجيا والكيمياء . هذه المعالجة الحيوية تعتمد في الغالب على الاستعانة بفريق متميز من الخبراء لتقييم وتصميم نظام المعاملة المناسب .

تكنولوجـيا المعالجة الحيوية يمكن أن تقسم بشكل عريض إلي خارجية الموضع Ex situ أو داخلـية الموقـع In situ . الجـدول (١-٣) يلخص معظم تكنولوجيات المعالجة الحـيوية الأكثـر شيوعا . التكنولوجيات خارج الموضع عبارة عن وسائل المعالجة التي تتضمن الإزالة الطبيعية من المادة الملوثة إلى منطقة أخرى (قد تكون داخل نفس الموضع) للمعاملـة . المفاعلات الحيوية أو bioreactors أو الزراعة الأرضية أو عمل الكمبوست وبعـض صور المعاملة الصلبة كلها أمثلة لطرق المعاملة خارج الموضع ex situ . على العكـس فـإن طرق المعالجة في داخل الموضع in situ تتضمن معاملة المادة الملوثة في نفـس الموضع . التهوية الحيوية Bioventing للأراضي الملوثة وتنشيط الكائنات الدقيقة الداخلية في الطبقة المائية الأرضية aquifer تعتبر أمثلة لهذه الطرق .

جدول (١-٣) : تكنولوجيات المعاملة للمعالجة الحيوية

الزيادة الحيوية Bioaugmentation	إضـــافة المزارع البكتيرية للوسط الملوث وهي تستخدم بشكل متكـــرر في المفاعلات الحيوية ونظم المعالجة خارج الموضع ex situ .
المرشحات الحيوية Biofilters	استخدام الأعمدة الميكروبية العادية لمعاملة انبعاثات الهواء .
التنشيط الحيوي Biostimulation	تنشـــيط المجامـــيع الميكروبية المتوطنة في الأراضي / أو في المـــياه الأرضـــية قـــد تجـــري في المعالجات داخل أو خارج الموضع .
التهوية الحيوية Bioventing	طريقة معاملة الأراضي الملوثة بواسطة سحب الاكسجين خلال التربة لتنشيط نمو ونشاط البكتريا .
عمل الكمبوست Composting	عملـــية هوائـــية أو معاملة محبة للحرارة وفيها يتم خلط المادة الملـــوثة بمادة مجمعة bulking agent ويمكن أن يستخدم في صـــورة محـــارق ساكنة أو محارق مهواة أو مفاعلات تغذى باستمرار .
زراعة الأرض	نظـــام المعاملة في المرحلة الصلبة للأراضي الملوثة قد تجري في نفس الموضع أو في خلية معاملة الأرض المنشأة .

بصـــرف النظـــر عن الطبيعة الواقعية لتكنولوجيا المعاملة فإن جميع طرق المعالجة الحيوية تعتمد على توفر الكائنات الدقيقة المناسبة في المكان المناسب تحت الظروف البيئية المناسبة لحدوث الانهيار . الكائنات الدقيقة المناسبة أو الملائمة تشمل البكتريا أو الفطريات التـــي لهـــا قـــدرات فسيولوجية أو تمثيلية لهدم الملوثات . في العديد من الحالات فإن هذه الكائـــنات توجد فعلاً عند الموضع (الكائنات الدقيقة المتوطنة الداخلية) . في ظروف أخرى كمـــا فـــي المفاعلات الحيوية لمعالجة النفايات التي فيها تركيزات عالية من المواد السامة فإنهـــا قـــد تحتاج لإضافة كائنات دقيقة من الخارج للمادة . لكي تقوم الكائنات الدقيقة بهدم الملـــوثات يجـــب أن تكون قريبة من منطقة تواجد الملوثات كما يجب أن تكون في المكان السـليم . لـــذلك فإن وجود الكائنات الدقيقة التي تهدم التولوين في الأراضي السطحية عند الموقع تكون ذات فائدة قليلة لمعالجة الطبقة المائية الأرضية حيوياً . في العديد من الحالات فإن وجود المادة الملوثة القابلة للانهيار الحيوي سوف تؤدي إلى حدوث غنى في الكائنات

الدقيقة القادرة على هدمها في المساحات الملوثة . إذا لم توجد هذه المجاميع من الكائنات الحية فإن بعض الميكانيكيات يجب أن تهندس لجعل الكائنات الدقيقة في تلامس مع الملوثات . هذا قد يتضمن الطرق مثل دفع النظام لنقل الملوثات للمفاعل الحيوي فوق الأرض فإن إضافة المواد ذات النشاط السطحي Surfactants إلى تحت السطح لتحديد الملوثات المدمصة وإعادة تيسرها مرة أخرى للكائنات الدقيقة أو إدخال أو نقل الكائنات الدقيقة للمناطق الملوثة . بمجرد وجود الكائنات الدقيقة الملائمة في المكان الملائم فإن الظروف البيئية يجب أن يتحكم فيها أو تغير لكي تلاءم النمو والنشاط التمثيلي للكائنات الدقيقة . هذه العوامل البيئية مثل الحرارة والمواد المغذية غير العضوية (بداية النتروجين والفوسفور) ومستقبلات الالكترونات (الاكسجين والنترات والكبريتات) ودرجة الحموضة يمكن أن تتحور كي تلاءم بيئة المعالجة الحيوية .

المعالجة الحيوية تقدم مميزات عديدة عن طرق المعالجة التقليدية كما في الدفن والضخ والمعاملة . الجدول (١-٤) يلخص مميزات المعالجة الحيوية بالمقارنة بتكنولوجيات المعاملة التقليدية . في الغالب فإن المعاملة الحيوية يمكن أن تجرى في موضع المادة الملوثة مما يحد من مشكلة وتكاليف النقل والنواحي القانونية. بسبب أن المعالجة الحيوية يمكن أن تستخدم في الغالب في مكان تواجد المواد الملوثة فإنه يمكن تقليل والحد من خلل الموقع في حالات عديدة فإن التصنيع والاستخدام الصناعي للموقع يمكن أن يستمر في نفس موقع إجراء المعالجة الحيوية . تؤدي المعالجة الحيوية إلى هدم وانهيار المواد العادمة وفي الغالب إلى ثاني أكسيد الكربون والماء . هذا يعني دوام التخلص من النفايات بشكل قانوني على المدى الطويل المرتبط بطرق المعاملة غير الهادمة . في النهاية فإن المعالجة الحيوية يمكن أن تدمج مع تكنولوجيات معاملة أخرى في نظام يطلق عليه قطار المعالجة بما يسمح بمعالجة مخلوط النفايات والعوادم الملوثة .

جدول (١-٤) : مميزات المعالجة الحيوية

- يمكن إجراؤها في نفس موقع المواد الملوثة المراد معالجتها .
- الحفاظ على خلل الموقع لأقل حد ممكن .
- تقليل تكاليف النقل والنواحي القانونية .
- التخلص من العوادم بشكل دائم .
- تقليص النواحي القانونية على المدى الطويل .
- يمكن أن تدمج مع طرق أخرى للمعالجة في قطار المعالجة .

علـــى غـــرار أي تكنولوجيا للمعاملة فإن المعالجة الحيوية لها محدودياتها وعيوبها . بعـــض الكيميائـــيات مثل المركبات الكلورينية العالية والعناصر لا يسهل انهيارها حيويا . الجـــدول (١-٥) يلخـــص المـــراتب العامة للملوثات ودرجات حساسيتها النسبية للانهيار الحـــيوي . بالإضافة إلى ذلك فإنه مع بعض الكيميائيات قد يؤدي إلى الانهيار الميكروبي إلـــى إنـــتاج مـــواد أكثـــر سمية أو أكثر حركية عن المركب الأصلي . كمثال فإنه تحت الظـــروف اللاهوائـــية فإن الترايكلوروإثيلين (TCE) تتعرض لسلاسل من التفاعلات التي تعـــال ميكـــروبيولوجيا مما يؤدي إلى إزالة ذرات الكلورين من الجزيء . يطلق على هذه العملـــية فقد الهالوجينات الاختزالي reductive dehalogenation . الناتج النهائي لهذه السلاســـل مـــن الـــتفاعلات هو كلوريد الفينيل (VC) وهو مسرطن معروف . لذلك فإن المعالجة الحيوية تستخدم بدون فهم واعي للعمليات الميكروبية المشتركة ومن ثم تؤدي فعليا إلـــى حـــدوث موقف سيء عما هو يحدث مع بعض الحالات الموجودة . المعالجة الحيوية عـــبارة عـــن طـــريقة علمية مكثفة والتي يجب أن تجهز وتصمم بما يتمشى مع الظروف الخاصـــة بالموقـــع . لـــذلك فـــإن التكاليف الابتدائية لتقييم الموقع وتوصيفه وتقييم جدوى المعالجة الحيوية قد تكون أعلى من التكاليف المرتبطة بكثير من التكنولوجيات التقليدية مثل الفصـــل الهوائي . كما هو الحال مع جميع تكنولوجيات المعالجة الحيوية فإن هناك حاجة لإجراء استكشاف مكثف للموقع خلال تنفيذ البرنامج .

متطلـــبات الاستكشـــاف monitoring قـــد تتضـــمن بعـــض صـــور الاستكشاف الميكروبيولوجـــي بالإضـــافة إلى الاستكشاف الكيميائي المرتبط بطرق المعالجة الطبيعية والكيميائـــية . فـــي الـــنهاية توجد عقبات وتحديات تشريعية التي تؤثر على تنفيذ عمليات المعالجـــة الحـــيوية . مشـــاريع وبـــرامج المعالجة الحيوية يجب أن توفر جميع متطلبات التشريعات البيئية التي تصلح للتطبيق في الموقع والمادة الملوثة المراد معالجتها . اعتمادا على الموقع فإن قانون الحفاظ على المصادر والشفاء Resource Conservation and Recovery Act (RCRA) وقانـــون الاســـتجابة البيئية المكثفة بين التعويض والقانونية Comprehensive Environmental Response Compensation and Liability (CERCLA) والـــنظام القومـــي للـــتخلص من التلوث (NPDES) تسمح على المستوى القومـــي والمحلي بالتعامل مع الملوثات ومعالجتها تبعا لشروط كل قانون . بالإضافة إلى ذلـــك فإن الكائنات الدقيقة خاصة الكائنات المهندسة وراثيا تضاف إلى الموقع وهذا يخضع كـــذلك إلـــى شروط قانون مكافحة المواد السامة وكذلك Toxic Substances Control Act (TSCA) والقانـــون الفيدرالي للآفات النباتية Federal Plant Pest Act (FPPA) كما ذكر الباحث ((Baskt. 1991 .

جدول (١-٥) : أقسام الكيميائيات وحساسيتها للمعالجة الحيوية

قسم الكيميائيات	أمثلة	الانهيار الحيوي
ايدروكربونات عطرية	بنزين – تولوين	هوائي ولاهوائي
كيتونات واسترات	أسيتون – MEK	هوائي ولاهوائي
ايدركربونات بترولية	زيت الوقود	هوائي
مذيبات كلورينية	PCE – TCE	هوائي (مغذيات الميثان) لاهوائي (فقد الكلور الاختزالي)
ايدروكربونات عديدة العطرية	أنثراسين ، بنزو (الفا) بيرين ، كويزومت	هوائي
سيانيدات عضوية		هوائي
بولي كلورينيتيد بيفينيل PCB's	أروكلورات	هناك بعض الأدلة تشير إلى صعوبة هدمه
العناصر	كادميوم	غير قابل للانهيار ، امتصاص حيوي تجريبي
المواد النشطة إشعاعيا	يورانيوم ، بلوتونيوم	غير قابل للانهيار
المواد المحدثة للتآكل	أحماض غير عضوية – مواد كاوية caustics	غير قابلة للانهيار
أسبستوس		غير قابلة للانهيار

بسبب أن المعالجة الحيوية تتضمن تكامل العديد من الاقترابات العلمية والهندسية فإن المعلوماتية عن المعالجة الحيوية متفرقة بشكل عريض خلال المراجع التقنية . هناك المجلات والكتب في مجالات الهندسة الكيميائية والهندسة البيئية والهندسة المدنية والجيولوجيا الهيدرولية والكيمياء التحليلية والتوكسيكولوجي والميكروبيولوجي جميعها مصادر للمعلوماتية المطلوبة . علاوة على هذه الكتب والمراجع يوجد عدد كبير من اللقاءات العلمية التي تنشر إصدارات عن المعالجة الحيوية . في النهاية توجد قواعد بيانات الكترونية متاحة من خلال وكالة حماية البيئة الأمريكية Environmental Protection Agency (EPA) توفر معلومات مفيدة . الجدول (١-٦) يقدم معلومات عن هذه المصادر من المعلوماتية . وسوف أشير باللغة الإنجليزية كما هي تجنبا لأية أخطاء في المواقع .

جدول (١-٦) : مصادر المعلومات عن المعالجة الحيوية في قواعد المعلومات الالكترونية

Alternative Treatment Technology Information Center (ATTIC)

EPA database on innovative treatment technologies. Provides information on treatment technologies, treatability, sources of technical assistance, and a calendar of conferences, etc. relating to hazardous waste treatment. In addition, ATTIC has a special interest group (SIG) electronic bulletin board dedicated to bioremediation.

Cleanup Information Bulletin Board (CLU-IN)

Formerly known as the Office of Solid Waste and Emergency Response (OSWER) Bulletin Board. Contains information on innovative technologies for the remediation of Superfund and RCRA corrective action sites. Numerous special interest group areas including Ground Water, and Innovative Technologies.

System operator: (301) 589-8368   Online access: (301) 589-5366

EPA's Computerized On-Line Information Service (COLIS)

Free EPA on-line service for information on site cleanups. Currently consists of four modules: (1) case history files, (2) library search system, (3) site applications analysis reports, and (4) RREL treatability database.

System operator: (908) 906-6851   Online access: (908) 548-4636   Password EPA.

Vendor Information System for Innovative Treatment Technologies (VISITT)

Free EPA database ($5^{1/4}$-in or $3^{1/2}$-in diskettes, DOS Version 3.3 or higher). Contains information on innovative technologies (bioremediation, thermal adsorption, chemical treatment, and soil washing) and companies which supply the technology. Information is based on information supplied by vendors. Information is not reviewed or certified for accuracy by the EPA. To obtain copies of the database, call VISITT Hotline: (800) 245-4505 or (703) 883-8448.

REFERENCES

Baskt, J. S. 1991. Impact of present and future regulations on bioremediation. *J. Indust. Microbiol.* **8**: 13-22.

Eckenfelder, W. W., Jr. 1989. *Industrial Water Pollution Control.* McGraw-Hill Publishing Company, New York.

Kovalick, W. W., Jr. 1991. Removing Impediments to the Use of Bioremediation and Other Innovative Technologies, in *Environmental Biotechnology for Waste Treatment,* G. S. Sayler, R. Fox, and J. W. Blackburn (eds.). Plenum Press, New York, pp. 53-60.

ثالثاً : الميكروبات والإنسان والنباتات : داء ودواء وغذاء

السؤال الأول : ما هي الميكروبات والدور الذي تلعبه في الأماكن التي توجد فيها ؟

الميكـروبات مـا هي إلا عضويات دقيقة توجد في التربة والماء وشبكات الصرف الصحي وأكوام القمامة حيث تقوم بتحويل هذه النفايات إلى نواتج غير ضارة لا يمكن إنكار منـافعها علـى البيـئة وإسهامها في تحقيق عوائد اقتصادية محسوسة تنعكس إيجاباً على منظومة الإنـتاج الزراعي . لنا أن نتخيل الوضع التي كان يمكن أن يكون عليها كوكب الأرض إذا لـم تكن هناك ميكروبات فعالة وإذا لم تتحلل المخلفات والنفايات والجثث وبقايا النباتات وإذا لم تفعل وتحدث ما أطلق عليه الدورات الحيوية . لولا الميكروبات والنار لما كان كوكب الأرض على الحالة التي هو عليها الآن . من المثير للدهشة أن الإنسان يتطلع دائمـاً ويأخـذ في الحسبان عمليات الإنتاج والتخليق والنمو ولا يهتم بالعمليات الهامة التي تخلصه والبيئة التي يعيش عليها ومن حوله من النفايات التي تنتجها عمليات البناء وجميعها مـن صـنع نشاطات الإنسان وهي عمليات التآكل والتفسخ والتفكك . وهذه ثلاثة تسميات مخـتلفة لعملـيات متشابهة . التفسخ يدل على شيء لا يريد الناس حدوثه والتخلص شيء يريدون حدوثه بل ويشجعون حدوثه أما التحلل فهو عملية وسط بين التفسخ والتخلص . في هذا المقام نركز على الجانب المشرق الذي تقوم به الميكروبات في التخلص من النفايات أيا كانـت مـن خلال الهدم والتحلل ولكننا في نفس الوقت سوف نشير في عجالة إلى الدور السلبي بل والسيئ الذي تقوم الميكروبات والكائنات الدقيقة في مسار الأطعمة وغيرها من عملـيات المرضـية الضـارة بالصحة العامة وهذا الفساد ناتج عن تكاثر أنواع معينة من البكتـريا بعضـها لاهوائي يفسد الأطعمة في زجاجات التعليب إذا كان التعقيم غير كافي وبعضها مختزلة تنتج غاز كبريتيد الايدروجين ذات الرائحة الكريهة كما في الذرة المعلبة ويطلـق علـى هذا الفساد الانتان الكبريتي وهناك بكتريا تنتج غازات في المعلبات وتسبب انفجارهـا . من أخطر أنواع البكتريا سي بوتيلينوم التي تظهر في اللحم المعلب وهي بحد ذاتهـا غيـر سـامة ولكنها تفرز سموم شديدة الخطورة استخدمت في الحرب الميكروبية وتسبب مرض خطير يطلق عليه "بوتيليزم" يؤدي إلى الموت عند تناول أطعمة مسممة به . وهناك فطريات الأعفان خاصة الاسبرجيللوس تتلف الخبز والجبن والحبوب إذا كانت غير جافـة جيداً أو إذا كانت مخزنة في مخازن غير محكمة الإغلاق . هناك عفن يتكاثر داخل قشـرة بيض الدواجن أ.فوميجانوس ويسبب إصابة الفقس بمرض التدرن الرئوي وقد تنتقل العـدوى للعمـال الذي يتعاملون مع هذه الكتاكيت المصابة كما حدث في ناتفي الريش في فرنسـا . مـن أخطـر الأضرار على الإنسان والحيوان تلك التي تحدث من تناول الفول

الســوداني المعفــن حيث يتلف الكبد بسبب السموم التي تفرزها هذه الفطريات خاصة سم الأفلاتوكسين .

الدور التخريبي والإفساد الذي تقوم به الميكروبات في المواد غير الغذائية من الأمور الخطيــرة التــي قد لا يتصورها البعض . من الأمثلة نمو فطريات الأعفان على الجدران والسقوف في المنازل والمخازن في حالة ارتفاع نسبة الرطوبة بالرغم من أنها لا تنمو ولا تتكاثــر علـــى الجبس ولكنها تنمو على الورق والصمغ حيث تتغذى عليها الميكروبات . الأعفـــان تـــنمو علـــى الجلود ومنتجاتها بالرغم من عدم ملائمة الجلد في حد ذاته لغذائها وتكاثرها ولكنها تستغل الصبغات والمواد التي تستخدم لتلميع الجلد . عندما تزول المبيدات الفطرية من على مواد الدايكلور في المنازل والمحلات سرعان ما تنمو فطريات الأعفان . مـــن الأمـــور الطـــريفة مـــا حدث في الحرب العالمية الثانية من تلف عدسات الكاميرات والمناظيـــر والأسطح الزجاجية من جراء نمو فطريات أعفان أ.ريستريكتيس ، أ.جلوكوز حـــيث كونت الأعفان طبقة رقيقة على هذه الأسطح . بالرغم من المقاومة المعتدلة النسبية للأخشـــاب ضد الاهتراء الجاف إلا أنه لا ينجو من هجوم فطريات الأعفان حيثما وجد في المباني والغابات والحدائق حيث تهاجمه أنواع عديدة من الفطريات وتسبب له خسائر فادحة والسبيل الأفضل هو الجفاف ولكن البعض يلجأ لمعاملة الأخشاب بالكريوزوت وهذا يستمر فعالاً لسنوات يتوقف عددها على الرطوبة .

تلعـــب الميكـــروبات دوراً هاماً في تدوير المخلفات وإعادة الدورة الطبيعية للعناصر الإحيائـــية فالفطـــريات مثلاً تهاجم الأخشاب وتفككها ثم تقوم البكتريا بهدمها وتحليلها إلى الأحماض الدهنية البسيطة التي قد تستفيد منها ميكروبات أخرى التي تعيش على السليلوز. الميـــثان مـــن الغازات الشائعة لعملية الهدم وتتولد الحرارة كذلك مما يفسد انتشار البكتريا المحـــبة للحـــرارة علـــى كوكب الأرض . الميكروبات تهاجم الصدف كذلك وهو بروتين حيوانـــي (كيـــراتين) ومن ثم فإن التفكك ينتج مواد نيتروجينية . كما تستطيع الميكروبات تفكـــيك الـــدهانات كمـــا في الجلود وجبس الجدران حيث تستفيد الميكروبات من الأصبغة المضافة . يحضر في هذا المقام الوفيات التي حدثت من جراء استنشاق هواء يحتوي على الـــزرنيخ الناتج من فعل الكائنات الدقيقة على الدهانات وأوراق الجدران الملوثة بمركبات الزرنيخ . يعتقد الكثيرون أن المطاط من المواد الثابتة المقاومة للتحلل والانهيار وهذا غير حقيقـــي حـــيث تقـــوم الاكتينوميسات التي توجد في كل مكان بمهاجمة المطاط سواء على صورته الأصلية أو المضاف إليه الكبريت وعندما يبتل هذا الخليط تنشط البكتريا المؤكسدة للكبـــريت وتتكاثـــر علـــيه وتحـــوله إلـــى حامض الكبريتيك الذي يهاجم المطاط . بكتريا

الثيوباسيلليس المؤكسدة للكبريت سببت خسائر فادحة من جراء إتلاف خراطيم إطفاء الحرائق وسدادات العصائر بسبب حامض الكبريتيك .

البلاستيكات وبعض أنواع المطاط الصناعي المطاط المكلور + السليكونات منيعة ضد هجوم الميكروبات حيث تقوم البكتريا بهاجمة المركبات الإضافية التي تشكل وسط صالح للتكاثر لها وللفطريات ولكنها لا تهاجم البلاستيك نفسه . لحسن الحظ أن كلا البلاستيك والمطاط الصناعي يتفكك بالضوء وبذلك يصبح في متناول الميكروبات التي تقوم بهدم وإدخاله الدورات الطبيعية . أحماض الدبال تتفكك ببطيء شديد على غرار بعض المركبات العضوية المعقدة في قطران الفحم . هناك العديد من الميكروبات القادرة على استهلاك الايدروكربونات التي تتشكل طبيعياً ومن أهمها البكتريا المؤكسدة للميثان كما سبق القول كما أنه توجد بكتريا وفطريات أعفان وخمائر قادرة على اكسدة الايدروكربونات في النفط ووجودها في منطقة ما يشير إلى احتوائها على النفط الخام . في هذا المقام نذكر بما حدث في بقع الزيت التي نتجت من حرق آبار البترول ولم يزيلها سوى بكتريا مهندسة وراثية من أحد معامل الجيش الأمريكي . على الجانب الآخر تحدث مأساة إذا تسربت هذه البكتريا واستقرت في مستودعات وخزانات الزيت الخام في حال وجود الماء لأن البكتريا تتكاثر في الماء وليس في الزيت أو المازوت . يعتقد بعض الباحثين أن البكتريا المختزلة للكبريتات يمكنها اكسدة الايدروكربونات نفسها باستخدام الكبريتات ويتشكل كبريتيد الايدروجين الذي يلوث النفط ويتحول ولو جزئياً إلى الكبريت الحر الذي يسبب تآكل أجهزة تزويد الطائرات بالوقود خاصة في المناطق الاستوائية وشبه الاستوائية . لذلك لابد من الوقاية من أضرار البكتريا مع النفط عن طريق تنظيف الوقود من الماء بانتظام واستخدام مواد كيميائية فعالة ضد البكتريا المختزلة للكبريتات . الخسارة هنا مادية ولو أن هناك أنواع خطيرة من التلف عندما يتشكل كبريتيد الحديد بسبب اختزال البكتريا للكبريتات ويتأكسد عند تعرضه للهواء ويصبح ساخناً لدرجة قد تشعل بخار النفط في الخزان .

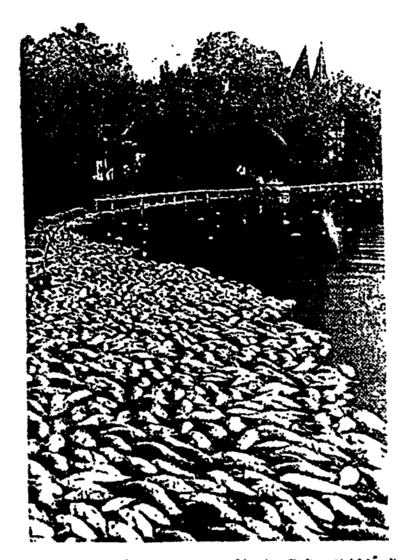
البكتريا المختزلة للكبريتات تسبب تآكل الأنابيب الحديدية المدفونة تحت الأرض مسببة خسائر مادية فادحة وصلت إلى ٥ – ٦ بليون دولار في أمريكا وحدها عام ١٩٩٠. وجود الماء ضروري وفي غيابه لا يبدأ التفاعل لأن الايدروجين يلتصق بسطح الحديد ويمنع حدوث أي تفاعل إضافي . أما إذا وجد الهواء يتفاعل الأكسجين مع الايدروجين مكوناً الماء ويحدث التفاعل ويكون الصدأ على الحديد ويتآكل الحديد ميكروبياً . حيث يحدث في أنابيب الصرف الصحي والغاز والماء . لذلك لا ينصح بدفن المواسير الحديدية تحت الأرض إلا إذا لم يكن هناك بديل آخر . في حالة الدفن لابد من التأكد من استمرار وصول الهواء إليها أو تغلف بطبقة من البلاستيك لا تستطيع البكتريا اختراقها والوصول

إلى معدنة الحديد . هناك طرق الحماية وهي الكهروكيميائية إلا أنها باهظة التكاليف . حتى شـبكات المـياه الساخنة المصنوعة من النحاس ليست بمنأى عن التآكل من جراء هجوم البكتريا المختزلة للكبريتات وهي بكتريا محبة للحرارة والتي تتكاثر في الأماكن الأبرد من الشبكة وتحول النحاس إلى كبريتيد النحاس .

قـد يتساءل البعض : إذا كانت عملية الاختزال بواسطة البكتريا المختزلة للكبريتات هـي السبب الأساسي للتآكل داخل التربة فلماذا لا يتم التخلص الكامل من الكبريت وبذلك تتوقف العملية بكاملها ؟ الإجابة ببساطة استحالة هذا العمل حيث التخلص من الكبريت من الأمـور المسـتحيلة حيث أن عسر مياه الشرب يرجع إلى وجود كبريتات الكالسيوم ونفس الحال مع المياه الجوفية ومواد البناء الأخرى . البكتريا لا تحتاج إلا إلى كميات ضئيلة جداً من الكبريتات للنمو والتكاثر وفي أغلب الأحيان تكون متوفرة تحت سطح الأرض وهذا هو السبب في بطأ حدوث التحلل للمعادن تحت سطح الأرض . هذا يطلق عليه التآكل البكتيري ولـيس التآكل تحت الأرض بسبب وجود طرق أخرى للتآكل بخلاف الميكروبية . تستطيع العديـد مـن فطريات الأعفان مهاجمة أغلفة الأسلاك المعدنية والكابلات وقد ينتج من هذا الـتآكل مواد أخرى تهاجم المعدن نفسه كما هو الحال مع الرصاص (تآكل ناجم عن نواتج الميكروبات وليس الميكروبات نفسها) كما في الأحجار والأسمنت المسلح . الكبريتيد الذي تشـكله البكتريا المختزلة للكبريتات يتأكسد على سطح حجارة معبد انكوردات في كمبوديا ينخـر حجـارة المعبد بسبب حامض الكبريتيك الذي يتكون على الحجارة . هناك حالات مماثلـة كمـا فـي التماثـيل الحجرية بباريس والتآكل الذي تعاني منه وأنابيب المجاري المصنوعة من الأسمنت المسلح .

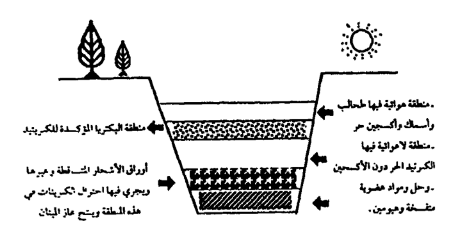
تلـوث المـياه مشـكلة مسـتفحلة في العديد من دول العالم خاصة التلوث الكيميائي والميكروبـي وتتوقف خطورة الوضع على إما إذا كان الماء جارياً أو راكداً . التلوث في مياه البحار والأنهار الجارية أقل بكثير مما هو الحال مع المياه الراكدة . ففي المياه الجارية يتوفـر الهـواء والميكروبات اللذان يقومان معاً باكسدة المادة العضوية وتحويلها إلى ثاني أكسـيد الكـربون ونـواتج أخـرى مثل اللجنين والهيومين وهي نواتج منيعة ضد هجوم الميكـروبات وتترسب بسرعة دون حدوث أضرار تذكر . في الماء الراكد وعندما تستنفذ الميكـروبات كامـل الهواء المتوفر وتبدأ البكتريا اللاهوائية بالتكاثر وإنتاج رائحة كريهة تـؤدي إلـى مـوت الأسماك وتبدأ البكتريا المختزلة للكبريتات بالتكاثر أيضاً ومن ثم فإن الـروائح الكـريهة وكبريتيد الايدروجين تحدث تسمم لمعظم الكائنات الحية . الشكل التالي يمـثل أسماك ميتة قتلها اختزال الكبريتات البكتيري (مأخوذة من كتاب : الأحياء الدقيقة –

الميكروبات والإنسان "للعالم جون بوستجيت ترجمة د. جميل الفحاك والصادر عن مطابع وزارة الثقافة – دمشق – سوريا – ١٩٩٦) .



أسماك ميّتة قتلها اختزال الكبريتات البكتيري : في العام ١٩٧١ أصبحت بحيرة (باليك) في يوغوسلافيا شديدة التلوث فترعرعت البكتريا الهوائية واستهلكت الإكسجين المنحل جميعه وهذا ما مكن البكتريا المختزلة للكبريتات ، وهي لاهوائية ، من التكاثر بغزارة ، وسبب كبريتيد الهايدروجين الذي شكلته بتسميم أعداد كبيرة من سمك الشبوط النهري .

تـوجد في البحيرات والبرك الراكدة مناطق أكثر تلوثاً عند القاع حيث يكون الكبريتيد حـر وتوجد فوق هذه الطبقة منطقة تتكاثر فيها البكتريا المؤكسدة للكبريت تستفيد من هذا الكبريتيد الحر بشكل طبيعي . سمك هذه الطبقة البكتيرية يعتمد على مدى صفاء الماء الذي يسمح بمرور الضوء (لأن هذه البكتريا من ذوات التغذية الذاتية الضوئية) وفوق هذه الطبقة تعـيش الأسـماك والطحالب والعوالق (البلانكتون) وتشكل البحيرة بكاملها نظاماً مستقراً وتستمر دورة الكبريت بهدوء في أدنى المستويات .



قـد يحـدث التلوث المائي بشكل خطير بسبب المخلفات الصناعية والصرف الصحي مما يحدث خلل في التوازن الطبيعي نتيجة لاتساع المنطقة اللاهوائية فقد ينقلب لون البحيرة بأكملهـا إلى اللون الأحمر نتيجة لتكاثر بكتريا الكبريت الملونة ويموت السمك . مازال في الأذهـان مـا أحدثـته بكتريا الكروماتيوم الملونة المؤكسدة للكبريتيد التي تسود في وادي النطرون أيام سيدنا موسى عليه السلام وارتباطها بحدوث أول حالة طاعون في مصر . قد يحـدث التلوين بسبب انتشار الطحالب والبنية والخضراء . مثال آخر هو المجرى الأسفل لنهـر التايمـز فـي الستينيات شديد التلوث والسمية على الأسماك وانبعاث رائحة كبريتيد الايدروجـين وقد أدى مجابهة هذا الوضع إلى وضع تشريعات غيرت من الممارسات في النهـر ومن ثم عاد سمك السالمون مرة أخرى بعد انحسار التلوث . ماذا أقول عن وضع

التلوث في نهر النيل مصدر الحياة والنماء للمصريين ؟ ماذا أقول كذلك فيمن يقومون عمداً بإلقـــاء مخلفات الصرف الصحي بكل ما تحمله من ملوثات كيميائية صناعية وزراعية في المياه المالحة للبحار ؟ لولا أن الملوحة تقتل معظم الميكروبات لحدث ما لم تحمد عقباه ... رحمتك يا رب ...

السؤال الثاني : ماذا عن العلاقة بين الإنسان والميكروبات ؟

الميكروبات أو العضويات الدقيقة ما هي إلا مخلوقات غير مرئية العين في أي مكان علـــى الأرض توجد فيه حياة ومخلوقات أكبر وقد توجد وحدها تحت ظروف لا يمكن أن تعـــيش فـــيها كائنات أو عضويات أخرى . يطلق على القشرة التي تغلف كوكب الأرض وحيث تعيش الأحياء العضوية بالغلاف الحيوي biosphere وتحتل معظم المخلوقات على الأرض السطح الفاصل بين الغلاف الحيوي والأرض . هناك الطيور التي تطير لمسافات كبيـــرة فـــي الجو بينما اللافقاريات تحفر في الأرض لمسافات ليست كبيرة بينما الأسماك تحتل مدى واسع تحت سطح البحار ولأعماق كبيرة . لقد تأكد من وجود جراثيم الفطريات والبكتريا بكميات كبيرة على ارتفاعات شاهقة في الجو تتعدى الكيلومتر الواحد فقد وجدتها وكالة الفضاء والطيران ناسا على بعد ٣٢ كيلومتر والميكروبات وجدت على أعماق تتعدى ١٠ كيلومتر في المحيطات . لقد وجدت ميكروبات حية في الأرض في تجاويف الصخور علـــى عمق ٤٠٠ متر . يمكن القول أن السمك الأقصى للجو الحيوي حوالي ٤٠ كيلومتر بينما تحدث أنشطة الكائنات الحية ضمن مجال لا يتعدى عشرة كيلومترات في البحر وعلى اليابسة وفي الطبقات الدنيا من الجو . لقد تأكد أن غالبية الكائنات الحية تعيش ضمن مجال يقارب الثلاثين متر .

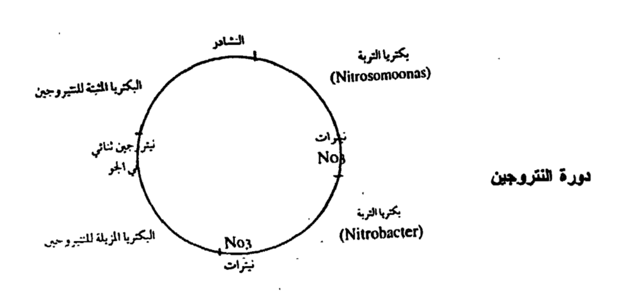
الكائـــنات الحية متعددة ومتنوعة بشكل مذهل وهي تعيش معاً في توازن إلهي عجيب بـــرغم الـــتداخلات فـــيما بينها واعتماد بعضها على البعض الأخر وحدوث التنافس وتقوم الطبـــيعة بتبديل الخلل بعد حدوثه . دراسة العلاقة بين الكائنات الحية والبيئية يطلق عليها علم الايكولوجي . يعتمد الإنسان والحيوان على النبات وآكلات العشب والنباتات تعتمد على ضوء الشمس لذلك فإن الشمس تعتبر القوة المتحكمة في استمرار الحياة على الأرض. يبدو أن هـــناك طائفـــة ثالثة من الأحياء يعتمد عليها الإنسان والحيوان وهي الميكروبات وهي أساســـية لوجـــود الأحياء الراقية ومن أهمها الإنسان . قد يطلق البعض مسميات جراثيم ، أعفان ، خمائر ، فطور وطحالب أو البكتريا ، الفيروسات ، على الميكروبات المجهرية . هذه المخلوقات توجد بوفرة تفوق ما عداها من الكائنات الحية ففي الجرام الواحد من التربة يـــوجد مـــا يقارب المليون من البكتريا الحية حجم الواحدة من ١-٢ ميكروميتر (واحد من ألـــف جزء من المليمتر) بمعنى أن كل هكتار من التربة الزراعية يحتوي من ٢٠٠-٥٠٠

رطـــل من الميكروبات . لقد قدرت مجمل الكتلة للحياة الميكروبية بخمسة إلى ٢٥ ضعف من كتلة الحياة الحيوانية في البر والبحر .

تتكاثـــر الميكـــروبات بســرعة فائقـــة ومعدلات مذهلة إذا توفر لها الغذاء والحرارة المناسبة وكمثال فإن الخلية الواحدة في بكتريا ايشيرشيا كولاي تنتج كمية كبيرة من البكتريا تفـــوق كـــتلة الأرض في ثلاثة أيام إذا توفر لها الغذاء الكافي . هذه المخلوقات المجهرية مسئولة عن معظم التغيرات الكيميائية التي تحدث على كوكب الأرض . لذلك يكون السؤال المطـــروح : مـــا هـــي أهمية الميكروبات في عالم الكيمياء ؟ بادئ ذي بدئ نقول أنه في الـــوقت الحالـــي قد استقرت وهدأت الكيمياء على سطح الأرض عما كان الحال عليه في العصـــور الأولـــى مـــن نشأة الكون . التحولات الكيميائية تحتاج طاقة تتوفر معظمها من الشـــمس ولســـنا في حاجة للتذكرة بأن الجو الحيوي للأرض نظام ديناميكي في التحولات الكيميائية تقوم به عوامل حيوية على حساب الطاقة الشمسية . نحن لا نستطيع القول بأنه لا تحـــدث أيـــة تغيـــرات في الجو الحيوي للأرض الآن ولكن يمكن القول باستمرار حدوث تغيرات بطيئة والأنشطة الحيوية متعددة يكبح بعضها البعض الآخر حيث نجد أن التحولات الكيميائـــية علـــى كـــوكب الأرض تخضـــع للنظام الدائري أو الدائر بمعنى تحول تركيب عضوي إلى تركيب غير عضوي والعكس وهكذا حتى يرث الله الأرض ومن عليها .

مـــن الأمـــثلة الواضحة عن التحولات الكيميائية التي تلعب فيها الكائنات الدقيقة دوراً هامـــاً على كوكب الأرض يساهم في استمرار الحياة ما يحدث مع غاز النتروجين . الغاز هـــذا يكـــون أربعة أخماس جو الأرض وهو خامل لا يشتعل ولا يساعد في الاحتراق ولا يـــؤذي الكائنات الحية ويقاوم الدخول في تراكيب كيميائية تلقائية . على الجانب الآخر نجد أن النتروجين يحتل ١٠ – ١٥% من ذرات جزيئات البروتين التي توجد في جميع الكائنات الحية (العضلات – الأعصاب – العظام ... وغيرها وكذلك في الإنزيمات ...) متحدة مع غيـــرها مـــن ذرات الكـــربون والايدروجين والاكسجين وأحياناً مع الكبريت . لقد خلص العلمـــاء إلـــى أن الكائـــنات الحـــية تتألف من ٨ – ١٦% من النتروجين وهذا يوضح أن الكائـــنات الحـــية في حاجة إلى النتروجين كي تنمو وتزدهر وعندما تحدث تتحلل وتنقسم بعض الميكروبات وهذه تموت أيضاً بشكل طبيعي أو تلتهمها أحياء أخرى مثل البروتوزوا . النتـــروجين يـــوجد مـــتحداً مع ذرات أخرى ومن ثم لابد من دخوله في عمليات التحول الحـــيوي أو التمثيل حتى يعاد مرة أخرى إلى الجو في صورة غاز النتروجين وهي دورة حيوية غاية في الدقة والإتقان وإذا لم تحدث الدورة لنا أن نتصور ما كان سيحدث من دمار علـــى كـــوكب الأرض وما حوله من محيط حيوي وغيرها . في هذه الدورة تقوم النباتات باستخدام النترات من أجل النمو وتحولها إلى بروتينات نباتية وحيوانية وبعد ذلك تتحلل هذه

النـباتات والحـيوانات بفعـل البكتريا وتطلق النشادر وتقوم مجموعتان من بكتريا التربة بـتحويل النشـادر إلـى نترات عن طريق النتريتات . تستطيع البكتريا المزيلة للنتروجين الموجـودة في التربة وأكوام السماد أن تطلق النتروجين من النترات على صورة جزيئات حرة من النتروجين وتقوم البكتريا المثبتة للنتروجين بتعويض النتروجين الذي يتسرب إلى الجو . الشكل التالي يوضح دورة النتروجين .

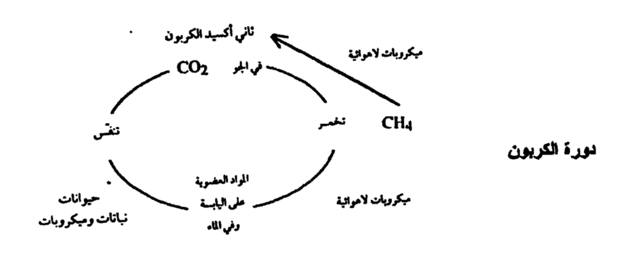


دورة النتروجين

محـتوى التـربة من النتروجين المثبت (نشادر أو نترات) هو الذي يحدد خصوبتها والإنتاجـية المحصولية . في حالة عدم خصوبة التربة وعدم قيام الكائنات الدقيقة بدورها يمكـن اللجـوء إلى إضافة المخصبات الصناعية والمصنعة ولكن بمقدار وحساب حتى لا تحـدث تأثيـرات جانبية ضارة وعكسية عما هو حادث الآن من تسمم الأرض من جراء الإسراف في إضافة الأسمدة النتروجينية خاصة اليوريا في مصر .

هـناك دورة الكـربون وهي في الأحياء في الأرض تكون وثيقة الصلة بالدورة التي يقـوم فيها الأكسجين بدور هام في التحولات الجارية حيث أن جميع الكائنات الحية تتنفس والتـنفس ما هو إلا تحول مركبات الكربون والايدروجين التي يتكون منها الغذاء إلى ثاني أكسيد الكربون والماء ويتم ذلك بمساعدة أكسجين الهواء الجوي. تقوم الكائنات الحية بأخذ أكسـجين الهواء وتخرجه في صورة ثاني أكسيد الكربون بينما العملية العكسية التي يؤخذ فـيها ثاني أكسيد الكربون ويخرج بدلاً منه الأكسجين تقوم بها النباتات الخضراء باستخدام

طاقـــة الشـــمس وحيث تقوم بإنتاج الكربوهيدرات . هذه العمليات تحافظ على التوازن في الجـــو حيث يبقى الأكسجين الجوي ٢١% ويظل ثاني أكسيد الكربون في حدود ٠,٠٣% . تعمـــل الكائنات الدقيقة في هذه الدورة على تحلل وتعفن بقايا المواد العضوية ومن ثم تعيد ثانـــي أكسـيد الكـــربون إلى الجو مرة أخرى . في هذا المقام يجب الإشارة إلى البكتريا اللاهوائـــية التـــي لا تحـــتاج إلـــى الأكســـجين في تنفسها والقادرة على إنتاج الميثان أو الايدروجـــين أو حمـــض البيوثيريك من المواد العضوية التي لا ينفذ إليها الأكسجين مثل النباتات الخضرية المتحللة في أعماق البرك الراكدة . عندما يتأكسد الميثان ومعظم النواتج التـــي تنـــتجها البكتـــريا اللاهوائـــية تتأكسد مرة أخرى بواسطة ميكروبات أخرى تستخدم الأكسجين وتحوله في النهاية إلى ثاني أكسيد الكربون وهكذا يعاد الكربون إلى الدورة مرة أخـــرى . يـــبلغ المعدل الإجمالي للكربون الناتج من الدورة قرابة عشرة آلاف مليون طن سنوياً من خلال الدورة الآتية :

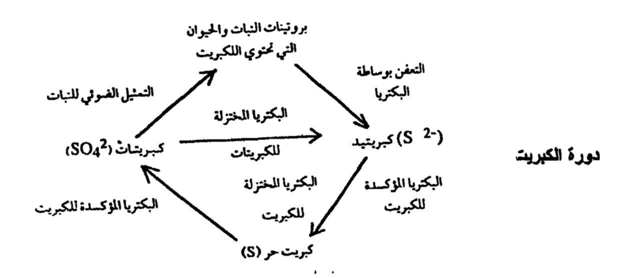


دورة الكربون

لقـــد أصبح القلق الذي كان يساور جميع المهتمون بشئون البيئة عن خلل التوازن في دورة الكـــربون حقيقة مع نهاية القرن العشرين حيث ارتفعت نسبة ثاني أكسيد الكربون في الجـــو ومازالت مستمرة في الارتفاع . الخوف كل الخوف أن يتعدى هذا الارتفاع قدرات التمثيل الضوئي الذي تقوم به النباتات وكذلك قدرة الميكروبات على استيعاب هذه الزيادة . الإنســـان هـــو سبب هذه المشكلة الخطيرة بسبب ممارساته الخاطئة من حرق المواد الخام خاصة الفحم والزيت والغاز الطبيعي . هذا الغاز يعتبر بمثابة البيت الزجاجي (دفيئة) حيث

يقوم بادخار حرارة الشمس مما يزيد من حرارة الأرض . هذه الكارثة تحدث بسبب تداعي طـبقة الأوزون التي تحمي الأرض من الأشعة فوق البنفسجية وما يستتبع ذلك من مخاطر ومآسي على صور الحياة .

تـوجد عناصـر أخرى مثل الايدروجين والحديد والمغنزيوم والسليكون والفوسفور تـدخل في تركيب الجزيئات الحيوية وتخضع لتغيرات دورية مشابهة دورة الفوسفور تثير القلـق لأن ١٣ ملـيون طـن مـن الفوسـفور تنتقل من اليابسة إلى البحر سنويا وتلعب الميكـروبات دوراً مهمـاً في هذه الدورة هناك دورة في غاية الأهمية هي دورة الكبريت الحيوية حيث تحدث فيها تفاعلات الأكسدة والاختزال وهناك مجموعة من الميكروبات تقوم بالاختـزال وأخـرى تقـوم بأكسـدة ما اختزلته الأولى والعلاقة بينهم ضئيلة ولكن المهم والمشـترك بيـنهما هو عملية التمثيل لأنه يعتمد في الحالتين على ذرة الكبريت . في دور الكبـريت يلاحـظ اشتراك الكبريت في حالتين من حالات التأكسد أن الكبريت نفسه أكثر تأكسـداً مـن الكبريتيد برغم عدم احتواؤه على الأكسجين والكبريتات أكثر تأكسداً . يأتي بـروتين الحـيوان في هذه الدورة من النباتات التي تحل عليها من الكبريتات في التربة . تطلـق البكتريا الكبريت على شكل كبريتات وهي مادة مختزلة وتقوم بكتريا أخرى بأكسدة هـذا الكبريت ثم تقوم بكتريا أخرى باختزال الكبريت إلى كبريتات من جديد وتقوم بكتريا غيـرها بأكسـدة الكبـريتيد أو الكبريت إلى الكبريتات. بالطبع البكتريا تحتاج طاقة لهذه العمليات .



دورة الكبريت

خلاصة القول أن الميكروبات تلعب دوراً هاماً في جميع المراحل والأطوار التي تمر بهـا العناصـر الحـيوية علـى كوكب الأرض وعلاقة ذلك باقتصاديات الأرض وغياب الميكـروبات يعنـي اخـتفاء وجود الأحياء الأرقى . لنا أن نتصور مدى الكم الرهيب من الجـثث والمخلفـات بكل أنواعها إذا لم تكن بكتريا التحلل والتفسخ موجودة وتقوم بنشاطها التي حددها لها خالق الكون العظيم ... سبحانك يا رب ... الميكروبات ليس جيدة تماماً ولا سـيئة على طول الخط ولكنها الاثنان معاً . لذلك تبرز باستمرار العديد من التساؤلات مثل كـيف دخلـت الميكـروبات حياة الجنس البشري ؟ لماذا دخلت ؟ ما هو الدور أو الأدوار المنوطة بها وهل دورها كله مميزات على طول الخط أم هناك عيوب ؟

الميكـروبات كـدواء : لقـد عرف منذ القدم أن أنواع معينة من التربة ذات الرائحة المعيـنة بسبب وجود الميكروبات تشفي الجلد من بعض الأمراض كما هو الحال في تربة المدينة المنورة . لقد تم تحديد أن هذه التربة تحتوي على نسبة عالية من فطريات البنسيليوم التـي تفـرز المضادات الحيوية وكذلك الاستربتوميسيتات وكذلك بعض الخمائر والمحاليل المتخمرة كالعجين والبوظة . في الحضارات القديمة استخدم الخبز الملوث بفطر البنسيليوم فـي عـلاج بعـض الأمراض البكتيرية قبل أن يكتشف العالم فلمنج عام ١٩٢٩ المضاد الحيوي ستربتوميسين الذي تفرزه الميكروبات . يوجد ميكروب اللاكتوباسيليس في المهبل حيث يقوم بحمايته من هجوم الميكروبات غير المرغوب فيها ويثبط نمو بعض الميكروبات المرضـية مـثل خميـرة الكانديـدا التي تهاجم أغشية المهبل . توجد ميكروبات القولون ومعظمها لاهوائية مثل : E-coli ، اللاكتوباسيليس والكلوستريديا وغيرها في توازن يعتمد على نوع وإتزان الغذاء وإذا حدث خلل في توازن هذه الميكروبات يقوم البعض بإنتاج غاز الايدروجين بكمية عالية والذي يتحد مع مركبات الايدروكربونات الناتجة من تخمر الغذاء مـثل الميـثان والايـثان وغيرها وتكون مركبات المركبتان التي تسبب مع غاز كبريتيد الايدروجـين رائحـة كـريهة وتجمع غازات أخرى في القولون مثل ثاني أكسيد الكربون والايدروجـين مسـببة انـتفاخ القولون . لقد وجد أن الميكروبات المفيدة في جسم الإنسان خاصة تلك التي تمده بالفيتامينات والعناصر الأخرى تتأثر بهذا الخلل. هناك بكتريا حامض اللاكتيك وهي مع الخميرة تنشط في الأمعاء الدقيقة وتعيد فلورا القناة الهضمية إلى طبيعتها وحيويـتها وخصوصـا بعد تناول المضادات الحيوية . هذه البادئات الحيوية تقوي جهاز المـناعة لـدى الإنسـان والإسـراف فـي تناولها يسبب الأنيميا بسبب قيامها بامتصاص وادمصاص بعض العناصر المعدنية الهامة .

لقـد استخدم من الجسم الثمري بفطريات عيش الغراب التي تؤكل مواد كيميائية تفيد فـي علاج السرطان وزيادة مناعة الجسم وخفض أمراض الشريان التاجي كما تستخدم في

الصين واليابان لعلاج البرد والأنفلونزا وآلام المعدة وضعف الدورة الدموية والإجهاد . كما تســاعد على منع غزو الميكروبات وتقلل من أمراض القلب ودهون الدم والكوليستيرول . نفـس الشـيء وجـد مـع عيش غراب المياتيك الذي يفيد كذلك في علاج مرض السكر والفيروسـات . يفـيد عيش الغراب الشيتاني والريشي بوقف النمو السرطاني وينتج مادة مضادة للهستامين لعلاج الحساسية . تم استخلاص المادة التي تفيد في علاج السرطان من عيش الغراب الشيتاكي وهي لينيتمان Lentiman .

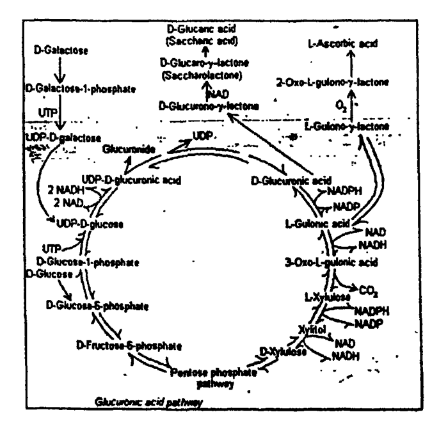
هـناك شـاي الكومبوشـا Kombucha وهو مشروب غير كحولي ناتج عن تخمر أوراق نـبات الشاي الأسود والأخضر والأبيض بطريقة معينة حيث تتعاون بعض سلالات الخميـرة والبكتـريا لإنتاج بعض المواد الحيوية الهامة مثل الأحماض العضوية والأمينية والفيتاميـنات والبـروتينات الحـرة ولـه رائحـة عصير التفاح وهو منشط حيوي عام biostimulators . يطلـق علـيه شاي المحاياه أو شاي الخلود Tea of immortality وعـرف في اليابان عام ٤٥٠ وأطلق عليه اسم كومبوشا نسبة إلى الطبيب الكوري كومبو وقـد كـان هناك فطر الشاجا الذي ينمو على جذوع أشجار البتولا وكان يصنع منه شاي بواسـطة الفلاحين الروس وكان يستخدم محلوله في علاج الأمراض السرطانية وأمراض الجهـاز الهضـمي وانتشر هذا المحلول من روسيا إلى إيران وبولندا وألمانيا والدنمارك . تضـم ميكـروبات الكومبوشـا مجموعتـين مختلفتين في الخواص هما مجموعة الخميرة ومجموعة البكتريا . من أهم الخمائر قوية التخمير ساكاروميسيس وزايجوسا كاروميسيس وهـي تخمـر جـزيء السـكروز إلى تحول الايثانول وثاني أكسيد الكربون أما خميرة بـريثانوبمايس تنـتج كمـيات كبيـرة من حمض الخليك وحمض البيوتيريك والأحماض العضـوية الأخرى . إذا نميت هذه الخميرة في مزارع نقية فإنها تقتل نفسها بسبب إنتاجها كميات كبيرة من الأحماض العضوية لذلك يجب تجديدها .

أثناء عملية تخمير الشاي تتكون عديد من المركبات الحيوية الهامة مثل : ١- حمض الخلـيك وهو مضاد للسموم ويعمل كمادة حافظة ، ٢- حمض الكربونيك وهو منظم للرقم الايدروجينـي في الدم ، ٣- حمض الجلوكونيك وهو مادة حيوية هامة لإزالة السموم من الجسم ويحفز إنتاج البوليمرات السكرية الغروية التي تساعد على مرونة الجلد وعدم تجعيده كمـا يسحب المركبات الفينولية من الكبد ويتخلص منها عن طريق الجهاز البولي كما ينتج مـركب الجلوكوز أمين الذي يرتبط بالكولاجين والغضاريف ومن ثم يفيد في علاج التهاب المفاصـل . يلعـب مركب UDP-Glucuronic acid دوراً مهما في التخلص من سموم الأدويـة المتبقية في الجسم وكذلك التي توجد في الخمور والأغذية المصنعة ، ٤- حمض اللاكتـيك وهـو مادة حافظة ومزيلة للسموم وينظم الدورة الدموية والقناة الهضمية ويمنع

الإمساك وينظم درجة حرارة الدم ويمنع حدوث الأمراض السرطانية ، ٥- حمض الأسنيك ويعمل كمضاد حيوي طبيعي ، ٦- حمض الاكساليك وهو مادة حافظة ويشجع إنتاج الطاقة في داخل الخلايا ، ٧- حمض الماليك وهو يزيل السموم من الكبد ، ٨- حمض البيوثيريك وهـو ينـتج بواسطة الخميرة ويحمي الأغشية الخلوية لجسم الإنسان ، ٩- أحماض أمينية عديـدة حرة تساعد في علاج الشيخوخة وتحفز تخليق الهرمونات ، ١٠- حمض الفوليك وهـو يعمـل مـع فيتامين ب١٢ عل خفض الهوموسيثين في الدم مما يفيد القلب كما يعالج مـرض الزهايمر ، ١١- فيتامين الثيامين ب١ وهو يمنع التهاب المفاصل ويخلص الجسم مـن الشـوارد الحرة ويضاد الأمراض السرطانية وشيخوخة الخلايا ، ١٢- فيتامين الـريبوفلاثين ب٢ وهو ضد الحساسية والتهاب المفاصل ، ١٣- فيتامين النياسين ب٣ وهو ضـد التهاب المفاصل وتساقط الشعر والتخلص من الشوارد الحرة وينشط الرغبة الجنسية والطاقـة كمـا أنـه مـادة مهدئة ومسكنة ، ١٤- فيتامين البيرودوكسين ب٦ يمنع تصلب الأنسـجة ويمـنع الروماتيزم والسمنة ، ١٥- فيتامين س هو مضاد للأكسدة . كذلك تحتوي الكومبوشا على عديد من الإنزيمات وبعضها تقوم بتحليل الكافين والثيوفيللين .

عـن فوائد الكومبوشا نقول أنها تستخدم في العلاج الشعبي Folk Remedy للوقاية من الأمراض السرطانية بسبب احتوائها على مضادات الأكسدة من الفينولات الضعيفة كما تحـتوي على حمض الجلوكورونيك المهم في إزالة السموم من الجسم كما تمنع امتصاص السـموم فـي الجهـاز الهضـمي وتفيد في علاج مرض الإيدز ومرض الشلل الرعاش والشـيخوخة وانخفاض الطاقة والتهاب المفاصل والربو وحب الشباب وضغط الدم العالي وخفـض الكوليسـترول والإجهـاد الحاد والإحباط والبرد والأنفلونزا والإمساك والإسهال ومرض النقرس وضعف النظام المناعي وأمراض الكلى والحصاوي والبروستاتا والصدفية والروماتيزم والتهاب اللوز ومشاكل الجيوب الأنفية وتزيد من معدل نمو الشعر وتحوله إلى اللـون الـرمادي وتـزيل التجاعـيد والاكزيما وتفيد في التخسيس وعلاج أمراض السكر والصـداع النصفي والتهاب الأعصاب . كل هذه الفوائد مجرد ملاحظات فردية وليس لها أساس علمي بحثي ومن ثم يجب عدم الإسراف في تناول هذا الشاي وينصح بعد استخدامها بواسطة السيدات الحوامل أو الرضع لأنها تؤثر على لبن الأم بسبب تأثيرها على حموضة الـدم ويـؤدي الإسراف إلى إضعاف الكلى والمثانة بسبب دورها الكبير في التخلص من السموم . كذلك يؤدي سوء الإنتاج وعدم وجود الكومبوشا إلى التسمم بالعناصر السامة مثل الرصاص عند تخميرها في أوعية غير مناسبة .

عـــن ميكانيكـــية إزالـــة السموم بواسطة شاي الكومبوشا وجد أن المرافق الإنزيمي UDP-glucuronyl acid الموجـــود فـــي الكـــبد يتحد مع السموم مما يجعلها أكثر قابلية للـــذوبان فـــي الماء مما يساعد على سرعة التخلص منها ونقلها خلال الدم إلى الكلى . يتم الاتحاد مع السم بواسطة إنزيم خاص هو UDP-glucuronyl transferase كما في دورة حمض الجلوكورونيك .



دورة حمض الجلوكورونيك

لا يمكـــن عدم الإشارة إلى دور الميكروبات في إنتاج المضادات الحيوية والتي تنتج مـــن بعض أنواع التمثيل الغذائي لميكروب ما ويكون لها تأثير مهلك أو مثبط للميكروبات الأخـــرى عندما تستخدم بتركيزات منخفضة . تسمى ظاهرة تضاد ميكروب لميكروب آخر فـــي الظـــروف البيئـــية العادية "مضاد للحياة antibiosis". لقد تم الكشف عن العديد من المضادات الحيوية ولعبت دورا هاما في علاج الأمراض Tetracyclin، Novobiocin

Griseofulvin , Trichothecin , Pyocyanin , Visocin , Polymixins , . لقد تم تقسـيم المضـادات الحـيوية على أساس تأثيرها على الميكروب فبعضها مميت للبكتريا Bactericidal والأخرى توقف نمو البكتريا Bacteriostatic وتنقسم على أساس تركيبها الكيميائي أو على طريقة تأثيرها على الميكروب :

١. تثبـيط تخلـيق الجدار الخلوي عن طريق تثبيط تخليق مادة الببتيدوجليكان التي يتكون منها جدر البكتريا مثل : Bactracin , Vancomycin , Cycloserine , Gepholosporins , Penicillins .

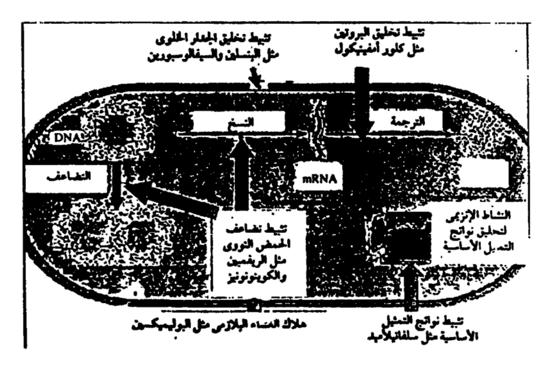
٢. مضـادات حيوية تسبب هلاك الغشاء السيتوبلازمي وهي تتركب من العديد من الببتيـدات مـثل Gramicidins , Polymyxins , Polygene وتنتج بواسطة أنواع من بكتريا الباسيلليس . البعض يؤثر على نفاذية الخلية .

٣. مضـادات حـيوية تثبط تخليق الحمض النووي والبروتين مثل الاستربتوميسين والتتراسيكلينات كما في الشكل التالي .

٤. مضادات حيوية تثبط بعض الإنزيمات .

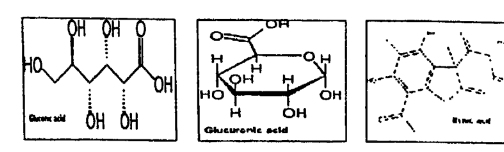
٥. المضادات الحيوية للفطريات مثل Nystatin .

٦. المواد المضادة للفيروس مثل مركب انترفيرون .



الأدوار التي تقوم بها المضادات الحيوية

فيما يلي تركيب بعض الأحماض العضوية الموجودة في الكومبوشا .



بعض الأحماض العضوية الموجودة في الكومبوشا

السؤال الثالث : ماذا تعني بعلم الأحياء الدقيقة ؟

علـم الأحياء الدقيقة يهتم ويتناول الأحياء التي تتألف من خلية واحدة أو عدد قليل من الخلايا وترى تحت المجهر . تشمل هذه الأحياء الدقيقة علمي النبات والحيوان ويهتم العلماء بخمسة مجاميع كبيرة من الكائنات الحية هي :

الطحالب : نباتات وحيدة الخلية كتلك التي ترى على أحواض تربية أسماك الزينة وهناك الأعشاب البحرية في البرك والمياه الراكدة وهي متعددة الخلايا . من أمثلة الطحالب وحيدة الخلية Scenedesmus , Chlorella , Chlamydomonas . تحتاج الطحالب الخضراء إلى الضوء كي تنمو وتتكاثر وتحول ثاني أكسيد الكربون إلى سكريات ونشا ولا تستخدم المواد العضوية . الأحياء الدقيقة التي تحتاج المواد العضوية يطلق عليها ذاتية التغذية autotrophs أما التي تحتاج إلى الغذاء العضوي يطلق عليها "ذاتية التغذية العضوية Heterotrophs" .

البروتوزوات : مخلوقات وحيدة الخلية ومن أشهرها الأميبا وهي عضوية التغذية وتعتبر من أعقد أنواع البكتريا . هناك البارامسيوم وكذلك الأستاسيا والأيوجلينيا وتأثيرها ضئيل على الإنسان .

الفطريات : من أشهرها عيش الغراب والفاريكون وعفن الخبزنيروسبورا والأسبرجلس وهي تشبه النباتات من عدة وجوه فهي تنمو على شكل خيوط وتكون أكياس

جـرثومية بـداخلها الجـراثيم ولا تحتوي على الكلوروفيل ومن ثم لا تقوم بعملية التمثيل الضـوئي وهـي عضوية التغذية وتقوم بتفكيك المواد الصلبة مثل الخشب والجلد . هناك بعض الفطريات التي ترتبط مع نوع خاص من الطحالب لتكون كائنات مركبة يطلق عليها الأشينا .

الفيروسـات : كائنات أصغر من البكتريا بعشر أو مائة مرة ويبلغ طولها من ٠,٢ – ٠,٠٢ مـن الميكـرون وتسـبب مـرض شلل الأطفال ونزلات البرد في الإنسان وتسبب أمراض عديدة في الحيوانات . لقد أطلق العلماء الاسم Bacteriophages على الفيروسات التـي تلتهم البكتريا . الفيروسات تقع على الفاصل للكائنات الحية فهي لا تتنفس ولا تفكك المـركبات الكربونية ولا تثبت ثاني أكسيد الكربون وهي لا تموت وعندما تصيب مخلوقاً بالعـدوى تمـنع أيضه (الاستقلاب) حتى يتسنى لها خلق فيروسات جديدة . لقد تم تركيز بعـض فيروسـات النـبات وبلـورتها وحفظها سنوات عديدة في المعمل . كان يعتقد أن الفيروسـات هـي أصـغر الكائنات الحية حتى تم الكشف عن عوامل مرضية أصغر من الفيروسات مشابهة لها وتسبب الأمراض والتفسخ لدى الإنسان والحيوان كما هو الحال مع الرقائق التي تسبب مرض Scrapie الذي يصيب الأنسجة العصبية للماشية .

البكتـريا : البكتـريا تسـمية جامعة لكافة الجراثيم التقليدية وهي مخلوقات مجهرية صغيرة يبلغ طولها أو قطرها ١ – ٢ ميكرون ولا تملك نواة ويطلق عليها prokaryotes لتفـريقها عن ذات النواة eukaryotes وتشمل آلاف الأنواع والسلالات وهي متشابهة لحد بعـيد والمعـروف منها ثلاثة أشكال رئيسية هي الباسيللي (العصوية) والكوكسي (كروية) والفايبـريوس على شكل واو . البكتريا تتكاثر وتتضخم ثم تنقسم والبعض الأخر يعجز عن الانقسـام وبعـض البكتريا يكون متحرك والأخرى تكون أبواغا تقاوم الحرارة والجفاف . معظـم البكتريا تعتبر عضوية التغذية وبعضها يقوم بالتمثيل الضوئي ومن ثم تنمو بالتغذية الذاتـية مثل السيانوبكتريا . بعض البكتريا تشبه الفطريات تماماً وتسمى الأكتينومايسيتات وهـناك الميكـروبلازما التي تأتي في موقع وسط بين البكتريا والفيروس أما أصغر أنواع البكتـريا هي الريكستيا وتسبب مرض الخناق . من أكثر أنواع البكتريا شهرة هي البكتريا المولدة لغاز الميثان . تتمتع الميكروبات بقدرة فائقة على الوجود المرتبط مع أحياء أخرى مثل الأشينات التي تمثل الارتباط بين الطحالب والفطريات وهناك البكتريا التي تقوم بتثبيت نتـروجين الهـواء الجـوي في جذور النباتات . البكتريا يمكن أن تشكل جزء داخلي من البروتوبلازم لدى البروتوزوا . من أهم الخصائص التي تتمتع بها الميكروبات ذات العلاقة بالجـنس البشري مقدرتها على التكيف وتستطيع تكوين سلالات مقاومة للمضادات الحيوية وتسـتمر فـي التكاثر ويحدث تغير في المظهر الخارجي للبكتريا إذا زرعت في بيئة غير

ملائمـــة ولكـــنها تستطيع تدبرها والتكيف معها . قدرة الميكروبات على التكيف يعني من الناحية العملية أنها موجودة في أية بيئة من البيئات على الكرة الأرضية إما حية أو ساكنة وقادرة على القيام بكافة الأنشطة الكيميائية الحيوية .

هناك طرق مختلفة لتصنيف الميكروبات والكائنات الدقيقة ولكن يعتبر التصنيف على حسب نوع البيئة التي تزدهر فيها والمهام التي تقوم بها من أهم هذه الطرق . الميكروبات بصفة أساسية مائية فالبكتريا والبروتوزوا والطحالب والفيروسات وجميع أنواع الميكروبات وحـيدة الخلية تتطلب بيئة مائية تنمو فيها . ليس معنى أنها لا تنمو خارج الماء أنها تموت فـي الجفـاف فهي تكون أبواغ تقاوم الجفاف والتي لا تشكل أبواغ تموت إلا إذا توفر لها كمـية ضـئيلة من البروتين . يمكن العثور على الميكروبات في ارتفاعات تصل إلى عدة أمـيال فـي غـلاف الجو الخارجي مثل أبواغ عفن الكلودوسبوريوم والالترناريا وبكتريا الميكـروكوكس ويتسـاءل الكثيرين : هل الميكروبات تتكاثر وهي سابحة في الجو ؟ هذا احـتمال غيـر وارد ولكن يمكن القول أنها تتكاثر على ذرات الغبار الرطبة . التجمد يقتل العديد من الميكروبات ولكن يمكن للبروتينات والتربة أن تحميها . من العجيب أن البكتريا والفطـريات الحـية التـي توجد في المناطق دائمة التجمد في القطبين الشمالي والجنوبي تحـتوي علـى بكتريا محبة للحرارة (٥٥ – ٧٠°م) بينما أقصى درجة حرارة يستطيع أن يـتحملها الإنسـان ٤٥ – ٥٠°م . هـذا معناه أن الحرارة التي تتكاثر فيها البكتريا تميت المخلـوقات العادية لذلك تعتبر الينابيع والآبار الارتوازية والمناطق الجغرافية الحارة هي الموطن الطبيعي للبكتريا . مازال السؤال محيراً وقائماً عن : كيف ولماذا توجد البكتريا في التربة العادية الحرارة وفي المناطق المتجمدة ؟ . إذا تجاوزت درجة الحرارة ٨٠°م تصبح قاتلة لمعظم الميكروبات حتى المحبة للحرارة رغم وجود أنواع تسمى الكلوستريديا مقاومة جـداً للحـرارة. المياه المالحة تقتل الميكروبات ولذلك تحفظ الأطعمة بطريقة التخليل في وسـط ملحي ونفس الأثر يحدث مع المحاليل السكرية . حتى المخللات والمحاليل السكرية عرضـة للعـدوى بميكـروبات خاصة وفطريات وخمائر تنمو في هذه الأوساط . هناك ميكـروبات محبة للبرودة وأخرى محبة للضغط العالي وهذا مازال مثار جدل كبير . على النقـيض تـوجد ميكـروبات لا تأبه للفراغ التام تقريبا إذا توفرت لها الرطوبة كما يمكن زراعة معظم أنواع البكتريا اللاهوائية في أوعية مفرغة من الهواء ولا تحتوي سوى القليل من بخار الماء فوق وسط المزرعة السائل . هذه الظاهرة مقبولة في المعمل ولكنها ليست كـذلك فـي المواد الغذائية المعلبة والمفرغة من الهواء . لا تتحمل البكتريا ومعظم أنواع الفيروسـات الأحمـاض حتى الضعيفة مثل حموضة الخل والتي تقوم على أساسها عملية التخليل حتى يتوقف تكاثر بكتريا العفن العادية تماماً . هناك بعض البكتريا تشكل أحماض

تساعد في عملية التخليل . هناك بعض أنواع الخمائر والأعفان تفضل الحموضة الخفيفة . مـــا بالنا إذا علمنا أن هناك كائنات عضوية دقيقة لا تتحمل حمض الكبريتيك المركز فقط ولكـــن تنـــتجه وهـــناك البكتريا المؤكسدة للكبريت "ثيوباسيللي" . التي تؤكسد الكبريت أو خامـــات البيريت لتشكل ثاني أكسيد الكربون كما تفعل النباتات الخضراء وهي ميكروبات ذاتية التغذية إذا تزاوج الطاقة المكتسبة من ضوء الشمس مع عمليات ثاني أكسيد الكربون المشابهة .

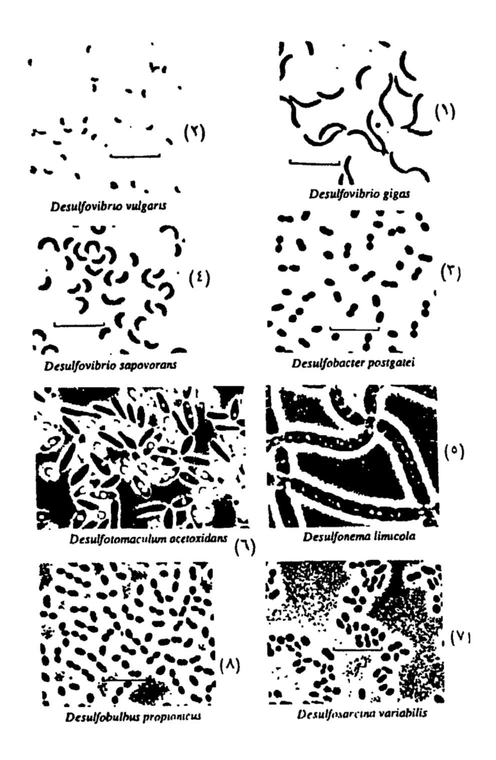
يمكن تصنيف الميكروبات المحبة للحرارة : محبة للحرارة ، محبة للحرارة المعتدلة ، محـــبة للبـــرودة . الميكروبات المحبة للملوحة : عادية ومحبة للملوحة . المحبة للضغط : عادية ومحبة للضغط وهكذا مع الجفاف . من أهم التصنيفات تلك التي تعتمد على العادات الغذائـــية . يمكـــن للبكتـــريا أن تقـــوم بـــتفاعلات متميزة من أجل التكاثر بطريقة التغذية الكيموذاتية كما يحدث مع الحالات الآتية :

- أكسدة الايدروجين إلى ماء بواسطة الهيدروجينوماس .
- أكسدة النشادر إلى نتريت بواسطة بكتريا نيتروباكتر .
- أكسدة شوارد الحديدوز إلى الحديديك بواسطة الثيوباسيللس .
- أكسدة الميثان إلى ماء وثاني أكسيد الكربون بواسطة ميثانوموناس .
- أكسدة الكبريتيد إلى الكبريت بواسطة بكتريا ثيوفيولوم .

هـــذه الـــتفاعلات جميعاً تتم في الماء وتقوم البكتريا باستخدام هذه التفاعلات كمصدر بـــديل للطاقـــة من ضوء الشمس في عمليات التخليق الأولية للمواد الحيوية . طرق العيش بالـــتغذية الكيموذاتـــية لا توجد إلا عند البكتريا ويفترض وجود الهواء في كافة العمليات . التفاعلات ذاتية التغذية لا تحتاج إلى الهواء أو الضوء فمثلاً بكتريا ثيوباسيللي تتكاثر على حســـاب أكسدة الكبريت في الهواء وإذا لم يوجد الهواء فإنها تؤكسد الكبريت أثناء اختزالها شـــوارد النتـــرات ويـــتحول الكبريت إلى حمض الكبريتيك والنترات إلى غاز النتروجين وتزاوج العضويات هذا التفاعل المتداخل مع اختزال ثاني أكسيد الكربون . هناك عضويات ميكـــروكوكس تستطيع إنجاز عملية مشابهة باستخدام الايدروجين في اختزال النترات إلى غـــاز النتـــروجين . يطلـــق على البكتريا التي تعيش بدون هواء بالميكروبات اللاهوائية وبعضـــها يحـــتاج إلـــى الضوء والتفاعلات الكيميائية في تكاثرها بالتغذية الذاتية . بكتريا الكبـــريت الملـــونة مـــثلا تؤكســـد الكبـــريتيد إلى الكبريت شريطة أن تزود بالإضاءة . الميكـــروبات اللاهوائـــية ذات التمثـــيل الضوئي تشبه إلى حد ما النباتات الخضراء حيث

تستخدم ثاني أكسيد الكربون وهي تختلف عنها في أنها تحتاج إلى مادة قابلة للتأكسد – الكبريتيد أو مادة عضوية كي تزاوجه مع تثبيت ثاني أكسيد الكربون وتختلف عن النباتات الخضراء في أن تمثيلها الضوئي لا يخضع لوجود الأكسجين . من زاوية أخرى يتبين أن النباتات تستطيع استخدام الماء بدلاً من الكبريتيد أو المادة العضوية في التمثيل الضوئي حيث تشطر جزيئات الماء إلى الايدروجين والأكسجين وتستخدم ذرتي الايدروجين في تثبيت ثاني أكسيد الكربون وتطلق الأكسجين على صورة أ، . بكتريا السيانو تستطيع أن تنجز عملية مشابهة للتمثيل الضوئي الذي ينتج الأكسجين .

من أهم جوانب الأيض لدى هذه الميكروبات هو القيام بالتنفس ودعم التنفس في نمير لا مثيل له عند الأحياء الأرقى . فقد سبق القول أن البكتريا اللاهوائية تعيش بلا هواء على عكس جميع الأحياء الأخرى . هناك أنسجة نباتية معينة مثل البذور تستطيع التنفس لفترة محدودة دون هواء على غرار بعض الحيوانات البدائية مثل الديدان الأسطوانية ويرقات الحشرات تستطيع تحمل نقص الأكسجين لدرجة كبيرة ولكن الأيض يعتمد على استخدام الأكسجين لأكسدة المواد الغذائية . الفيروسات لا تتأثر بغياب الأكسجين لأنها تتكاثر على أيض مضيفها . الميكروبات اللاهوائية تنمو وتتكاثر لاهوائياً بإحدى طريقتين : إما من تشطر جزيئات الغذاء إلى أجزاء أصغر وبهذا تحصل على الطاقة دون مشاركة الأكسجين وإما باستخدام بديل مؤكسد للأكسجين وتدعى هذه العمليات بالتخمر . هناك صنف أخر من البكتريا اللاهوائية المؤكسدة حيث تعمل بصورة مختلفة تقريباً حيث تستخدم الأيونات مثل النترات أو الكبريتات أو الكربونات عوضاً عن الأكسجين في أكسدة الأغذية العضوية فتصبح مادة مختزلة كما في الثيوباسيللي والميكروكوكس انتريفيكانز من ذوات التغذية الكيموذاتية .



بعـــض البكتــــريا المختــــزلة للكبريتات . ولهذه البكتريا أهمية اقتصادية كبرى وهي ذات أشكال وأحجــــام مخـــتلفة معظمها ذات شكل متعرج ، وهناك المستديرة والمستقيمة والليمونية والخيطية الغلـــيظة . فالديسولفورماكوليوم الظاهرة في الصورة رقم ٦ تشكل أبواغا . ويظهر قسم فقط من الديســـولغانيما الكبيــــرة نسبيا في الصورة رقم ٥ . أما الديسولفوفيبريوس صورة رقم ١ ، ٢ ، ٣ فهـــي أو مـــا تتكاثر في المزارع الغنية، وهي المسئولة عن معظم اختزال الكبريتات في الطبيعة ولكنها ليست الأوفر وجودا .

فيما يلي تصور مبسط عن طرق تبويب الميكروبات حسب معايير خاصة مثل التغذية والتمثيل الغذائي أو الأيض .

طرق تبويب الميكروبات :

كمـا كـان تصنيف الميكروبات بالطريقة الحيوية التقليدية : حسب الجنس ، النوع ، الفـوارق إلـخ ... كذلك من المفيد تبويبها حسب مميزات خاصة : على سبيل المثال تقسم الميكروبات إلى أحياء ممرضة (تسبب المرض) وأخرى غير ممرضة :

حسب الموطن	حسب التغذية	حسب التمثيل الغذائي : الأيض
تحبه حارا Thermophiles	Hetertrophs	تنفس الهواء عندها إجباري اختيارية التنفس الهوائي لاهوائية
تحبه معتدلا Mesophiles	ليست بحاجة إلى المواد العضوية في الغذاء	تستطيع أن تتنفس الهواء ولكن ليس إجباريا
تحبه باردا Psychrophiles	تحصل على غذاءها من ثاني أكسيد الكربون Autotrphs	
تحبه مالحا Halophiles		
تحبه حامضا Acidophiles	Chems - autotrophs	لا تتنفس الهواء
تحبه قلويا Alkalopiles	تستخدم الطاقة الكيميائية في تغذيتها	
تحب الضغط العالي Barophiles		

إن التـنوع الكيميائـي غيـر العادي لدى الميكروبات هو الذي جعل من تصنيفاتها المخـتلفة أهمية كبيرة . لقد سبق الإشارة إلى كيفية استخدام الميكروبات تفاعلات كيميائية مثيـرة للدهشـة في سبيل النمو والتكاثر وقد ركزنا على التفاعلات التي تتضمن بالدرجة الأولـى مـواد معدنية أو غير عضوية مثل الكبريت والحديد كما تم الانصراف إلى مواد التغذية الأساسية والمواد التي تزود بالطاقة ولم نذكر بالتفصيل تثبيت النتروجين .

خلاصة القول أنه لا توجد مادة أو مركب يستعصي على الميكروبات أن تفككه وتحلله وتخلص البيئة منه فالميكروبات تبعاً للنوع تستطيع تحلل السليلوز والألياف في الخشب والكيتين في الأصداف والكيراتين في الشعر والمواد المصنعة كالجلد والورق وهناك بكتريا أخرى أو خمائر تمثل الشمع والايدروكربونات الأخرى مثل البترول والكيروسين وشحوم البترول وبعضها يهاجم الفحم والأسفلت ومواد البناء كما يمكن لبعض أنواع البكتريا استخدام الايدروجين والميثان والبولي اثيلين والنايلون والبولسترين والبوليوريثين وهناك عضويات تهاجم السموم القوية مثل الفينول وتتكاثر فيه وهناك أعفان تتكاثر على السيانيد وتستخدم كمصدر للكربون وكمثال مبيد الفلوروأسيتاميد الذي حدثت فيه كارثة موت الحيوانات عام ١٩٦٣ في مقاطعة كينت وتم الحصول على ميكروبات من التربة قادرة على تكسير هذا السم الخطير . لقد اكتشف أن بعض الميكروبات عندها مقدرة على تحمل المواد السامة بتركيزات خفيفة . على الجانب الأخر توجد بعض المواد البلاستيكية والمنظفات إضافة إلى الكربون النقي على صورة الجرافيت أو الماس منيعة ضد الميكروبات . الميكروبات قادرة على تآكل وتحلل الحديد والفولاذ والأسمنت المسلح والمحارة والزجاج والمطاط .

بعض أنواع البكتريا قادرة على اكتساب صفة المقاومة ضد المواد السامة كما هو الحال مع البكتريا المقاومة للبنسيلين بسبب احتوائها على إنزيم البنسلينيز وفي الإنسان يمكن الحصول على ميكروبات مهيأة لمقاومة عقاقير السلفوناميد ومعقمات الفلافين ومختلف المضادات الحيوية وهناك سلالة من العفن تتكاثر في محلول كبريتات النحاس في ٢% من حمض الكبريتيك مع قليل من السكر . لقد طور العفن آلية يبقى بها على مادة النحاس خارج جدران خلية . تجدر الإشارة إلى أن الأنشطة الكيم-حيوية متشابهة من حيث الجوهر لدى الكائنات الحية على كوكب الأرض ماعدا الفيروسات . الميكروبات تتميز بأنها تستطيع أن تستفيد من أساليب غير عادية للحصول على الطاقة لتقوم بعملية الأيض التقليدية ويمكنها أن تتكيف لإنجاز هذه العملية في ظروف يمكن أن تكون قاتلة للعضويات الأرقى . لذلك توجد الميكروبات في كل مكان على كوكب الأرض وفي أماكن لا يمكن للإنسان تصورها أو تحملها ومن ثم فهي تؤثر على التوازن الطبيعي والوجود الإنساني والاقتصاد وشتى صور الحياة . لذلك أطلق على هذا الفرع من المعرفة : علم الأحياء الدقيقة التطبيقي والصناعي والاقتصادي والتقنوحيوي .

السؤال الرابع : ما هي العلاقة بين الإنسان والميكروبات والنباتات ؟

نحـاول الإجابـة عن هذا التساؤل كما ورد في كتاب "الميكروبات والنباتات" للأستاذ الدكـتور العـالم / حسين محمد العروسي كما ورد في إصدار سلسلة العلوم والتكنولوجيا للجميـع والصـادر عن مكتبة المعارف الحديثة بالإسكندرية . منذ بدأ الخليقة على كوكب الأرض يوجد صراع مستمر بين الميكروبات والنباتات وقد قام الإنسان بعد أن تعلم القراءة والكتابة بتسجيل مشاهداته عن ضعف ومرض النباتات التي كان يزرعها وكانت التعليلات التـي يشـرحها يغلب عليها الغموض والخرافات حيث لم يكن هناك وجود لعلوم أمراض النباتات والحشرات وغيرها . واتجهت عقائد الرومان لنفس اتجاهات الإغريق حيث أقنعوا أنفسـهم بـأن ظهـور مـرض الصدأ في نباتات القمح إلى غضب إلهي الصدأ بويجوس وروبيجويـبس إثـم اقتـرفه غلام في الثمانية عشر من عمره عندما أشعل النار في ثعلب خطـف دجاجـة مـن أبـيه . هـناك أمثلة عديدة في كتب أبتيع لبني إسرائيل عما حدث لمحاصيلهم من أضرار عقابا لهم على سوء أعمالهم وعدم إطاعتهم وعدم إطاعتهم لأوامر الرب ونواهيه. جاء في كتاب التثنية منذراً من لا يعمل بوصايا الرب "يضربك الرب بالسل والحمى والبرداء والالتهابات والجفاف واللفح والذبول فتتعبك حتى تفنيك" .

في الأربعة قرون الأخيرة تقدمت العلوم كثيراً في الكشف عن الكثير من أسرار الحياة ومنها معرفة حقيقة الصراع بين النباتات والميكروبات وانعكاس ذلك على رفاهية الإنسان . فـي هذا السياق أمكن تقسيم تاريخ الإنسان الفكري العلمي إلى ثلاثة مراحل على النحو التالي :

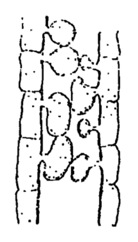
- المـرحلة الأولـى : مرحلة الاعتقادات الخرافية خلال الفترة ١٦٦٥ – ١٦٨٣م حيث لم يكن للميكروبات وجود في نظر الإنسان .
- المرحلة الثانية : مرحلة التوالد الذاتي للميكروبات autogenesis في الفترة من ١٦٨٣ – ١٨٦٠م حـيث عـرفت الميكروبات وأعتقد أنها تنشأ من الجو تحت ظروف خاصة . قام العالم صناع العدسات الهولندي بتسجيل مشاهداته وقام برسم ووصف مجموعة من الميكروبات التي توجد في فمه رغم عنايته الشديدة بالنظافة وقال أن مجموع هذه الميكروبات في فمه تزيد عن مجموع سكان هولندا .
- المـرحلة الثالثة : وهي المرحلة الحديثة التي تبدأ من عام ١٨٦١ عندما اكتشف لدوي باسفير الدور الذي تلعبه الميكروبات في حدوث الأمراض الضارة للكائنات الحية وأن الميكروبات لا تولد ذاتيا بل تتكاثر ذاتيا وتنمو وتحدث عدوى.

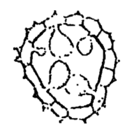
تتكاثــر الميكروبات مما يؤدي لزيادة أعدادها وتهاجر أو تنتقل من مكان لآخر بحثاً عــن أفضل الظروف لمعيشتها وتكاثرها والقليل منها يستقر على العائل المناسب وقد تنهي حــياته قبل وصوله إلى عائلة أو قد يصل في حالة من الضعف فلا يستطيع مهاجمة النبات ولا الحصــول علــى الغذاء . الميكروبات التي تصل للعائل المناسب لا تهاجمه في الحال ومباشرة بل بتوقيت من صنع الطبيعة يرتبط بحالة النبات وحيويته وحرارة ورطوبة الجو وضــوء الــنهار أو ظلمــة الليل وعندئذ تبدأ المعركة مع النباتات . مهاجمة الميكروبات للنــباتات ليست تحصيل حاصل أو مجرد المشاكسة أو القتال من أجل الحياة فالنباتات تريد العــيش والكائنات الدقيقة أو الميكروبات كذلك بل هناك الكثير من الميكروبات لا تستطيع العيش بعيداً عن النباتات أو بدونها فهي مصدر السكن والغذاء والنمو والتكاثر فالميكروب المهاجم طفيلي يغتصب غذاؤه من النبات اغتصاباً والنبات بدوره لا يستسلم بل يدافع ويقاوم الغــزو . بعــض الميكروبات تحصل على الغذاء من الجذور والبعض الآخر من السيقان والأوراق والأخــرى تهاجم الأزهار والثمار وهناك ميكروبات تنمو في أنسجة النبات وقد تصــل إلــى الأوعــية الغذائية حيث الغذاء وفير ومتجدد . إذا كانت الظروف ملائمة بعد وصــول الميكروب للعائل تبدأ في الهجوم وإذا كانت غير مواتية تظل الميكروبات متحفزة وعندما تحين الفرصة المناسبة تبدأ الهجوم ومن ثم يكون عليها أن تخترق الجدر الخارجية .

دخــول الميكروبات إلى داخل النبات خلال فتحاته الطبيعية أصعب كثيراً من دخولها إلى داخل حيوان خلال فتحاته . معظم الميكروبات يمكنها الدخول إلى النبات خلال فتحات الثغور كما هو الحال مع الميكروب البكتيري المسبب لمرض تقرح الموالح . لكل ميكروب طفيلي ظروف بيئية يفضلها لبدء هجومه على النبات فميكروب يتوفثورا انفستانز المسبب لمــرض اللفحــة المتأخــرة فــي البطاطس يفضل الجو المائل للبرودة المشبع بالرطوبة . الميكــروبات التــي تــثقب جدران النبات لتحقيق الغزو تحتاج إلى إمكانيات خاصة الجهد الميكانيكــي الذي يتطلب من الميكروب الفطري أن يثبت نفسه بقوة على سطح النبات عن طــريق عضــو الالتصاق ثم يرسل أنبوبة العدوى الدقيقة لثقب الجدار وفي الغالب يستعين بإنــزيمات خاصة لإذابة موضع الثقب كما في الميكروب الفطري الذي يسبب التبقع البني فــي الفــول البلدي . الميكروب المسبب لمرض التفحم السائب في القمح يسلك عند دخوله النــبات مسلك حبة اللقاح . الكثير من الميكروبات لا يستطيع المرور خلال فتحات النبات الطبيعــية كما يمكنه ثقب جدر النبات الخارجية ولكنها تبحث عن جرح تمر من خلاله كما في الفطر إندوثيا مسبب مأساة أبو فروة . كذلك تختلف الميكروبات في الأعداد التي تمكنها مــن أن تبدأ الهجوم الناجح فقد يكفي ميكروب واحد لإحداث العدوى وظهور المرض كما فــي فطــريات البــياض الدقيقي والبعض الآخر يتطلب أعداد كبيرة وقد يساعد هذا العدد

الضخم في الضغط على جدران الخلية مما يؤدي إلى انهياره وانتقال الميكروب سريعاً إلى الخلية وإعادة الهجوم الجماعي كما في فطر الريزوكتونيا على جدران درنات البطاطس .

الميكـــروبات عندما تهاجم النباتات لا تهدف إلى إضعافه والقضاء عليه بل تستهدف المعيشـــة والحصـــول علـــى الغذاء والتزاوج والتكاثر لأن في بقاء النباتات استمرار لحياة ونشاط الميكروبات . تختلف الميكروبات في وسائل تعايشها مع النباتات العائلة لها فبعضها يقضي على النباتات سريعاً والبعض الأخر يكون هجوم بحساب حيث تترك النبات فرصة لتعويض التآلف وهذه يطلق عليها الميكروبات المتوازنة . هناك الميكروبات المخربة التي تحيـــى حياتـــين الأولى حياة حرب مع النباتات وحياة سلام بعيدة عن النباتات الحية حيث تعـــتمد على المواد العضوية المتحللة لغذائها وقد تأخذها من النبات العائل بعد موته أو من كائـــنات أخـــرى متحللة . ميكروبات هذا النوع لا تختص بنبات من نوع معين بل تصيب أنـــواعاً مختلفة من النباتات وهي في تطفلها تفرز إنزيمات تنتشر في أنسجة النبات متقدمة الـــنمو الميكروبـــي فتضعف من أنسجته وقد تحللها ويطلق عليها بالميكروبات المخربة . وجـــود الطفيل وتكاثره السريع في أنسجة العائل يدفع النبات للقيام بإفرازات دفاعية تسبب هـــلاك العائـــل نفسه مما يؤدي إلى تكوين حواجز في صورة نموات خلوية بالونية عديدة داخـــل القـــنوات الغذائية الناقلة للماء والغذاء من الأرض تعرف بالتيلوزات وبذلك ينقطع وصـــول المـــاء والغذاء إلى أجزاء النبات العليا مما يؤدي إلى موت النبات قبل تمام تطفل الميكروبات عليها .





تكوين تيلوزات داخل وعاء خشبي   يمين : قطاع عرضي   يسار : قطاع طولي

مـن أمثلة الطفيليات المخربة تلك المسببة لأعفان الثمار والخضراوات أثناء تخزينها وتسويقها كما في الميكروب البكتيري إروينيا كار ترفورا الذي يسبب العفن الطري فتصبح الأنسـجة النباتية طرية لزجة وغالباً ما تظهر رائحة كريهة خاصة في الكرنب والقرنبيط واللفت مما يجذب بعض أنواع الذباب .

رابعاً : نظرة شاملة عن المعالجة الحيوية (مأخوذة من شبكة المعلومات الدولية) :

D. Dalee, Department of Biology, Factory of Science & Technology, Yala Rajabhat University.

١. المخلفات أو العوادم العضوية الضارة :

(منتجات البترول – المبيدات الفطرية – المبيدات الحشرية – مبيدات الحشائش) .

٢. الملوثات الأكثر شيوعاً :

- الايدروكـربونات الـتجارية : جازولين ، زيت الديزل ووقود الطائرات ، النافثا (مادة خام تستخدم في الصناعة) ، زيت التسخين .
- الكيمائيات التي تشمل مركبات BTEX : البنزين ، تولوين ، اثيلين ، زيلين .
- المركبات العضوية الهالوجينية (المذيبات) : تراي كلوروايثيلين ، تترا كلوروايثان ... الخ .
- الايدروكـربونات الثقيلة : الزيت الخام (خط الأنابيب) ، المستودعات والانسكاب (الوقود الثقيل من مصانع الكهرباء – القطران – الكريوزوت المستخدم في معالجة الخشب) .
- العناصر الثقيلة .
- المتفجرات .

٣. المعالجة الحيوية Bioremediation :

- المعالجـة الحـيوية يعني استخدام الكائنات الحية الدقيقة لهدم الملوثات البيئية في الأرض والمياه الجوفية إلى مواد أقل أو عديمة السمية .
- هذه الكائنات الدقيقة قد تكون متوطنة indigenous أو مخاليط تجارية من البكتريا (حقيبة البق bag of bugs) أو قد تكون مهندسة وراثيا .

- البكتريا تتغذى على العوادم العضوية وتأخذ منها الغذاء للنمو والتكاثر . هذا اعمل مألوف من الجميع حيث تهدم وتتحلل الحيوانات الميتة والمادة النباتية الخضراء .
- محطات معالجة المياه العادمة من البلديات تستخدم هذه التكنولوجيا لهدم الملوثات. المعالجة الحيوية تستخدم نفس الأساسيات في مواضع مختلفة .
- مع تقدم الوقت تقوم الطبيعة الأم mother nature بمعالجة وإشفاء نفسها إضافة كميات كبيرة من بعض الإنزيمات والبكتريا تسرع من عمليات الهدم . استخدام المعالجة الحيوية يسرع من عملية الهدم عن طريق زيادة التمثيل والنمو البكتيري.

٤. استخدام المعالجة الحيوية : يمكن استخدام المعالجة الحيوية لتحلل أو هدم : انسكابات الزيت الخام ، مخلفات البلديات والقمامة ، المذيبات الكلورينية وغير الكلورينية في المناطق الصناعية ، منتجات الفحم مثل الفينولات والسيانيد ، مركبات BTEX ، الكيميائيات الزراعية والمبيدات في المياه الجوفية والأنهار ، التلوث بالجازولين وزيت الوقود ، ملوثات الكريوزوت (المواد الحافظة للأخشاب) ، الاثيلين جليكول (مضاد التجمد) والميثانول والميثيل اثيل كيتون (MEK) والاثيمات .

٥. أسباب اللجوء للمعالجة الحيوية : المعالجة الحيوية ذات تكلفة معقولة بسبب :

- يمكن معالجة التلوث أو الاتساخ في نفس المكان وتقليل حدوث خلل في الموقع .
- العمليات الميكروبية الطبيعية يمكن أن تستخدم في بعض المواقع .

٦. الكيميائيات التي يصعب هدمها أو تحللها :

- ترايكلوروايثلين (TCE) التي تضر وتلوث إمدادات المياه .
- بيركلوروايثلين (PCE) وهو مذيب للتنظيف الجاف .
- بي سي ب والديوكسينات .
- مركبات الزرنيخ والكروميوم والسلينيوم (يمكن تثبيتها بواسطة البكتريا في المعمل) .
- ددت .

٧. الفاعلية : المعالجة الحيوية ليست ذات فاعلية شديدة في المواقع التي فيها تركيزات عالية من المواد التالية السامة للكائنات الدقيقة :

- المعادن : الصلابة / التثبيت هي العملية العادية للمعالجة .

- المواد العضوية عالية المحتوى من الكلورين .
- الأملاح غير العضوية .

٨. الـتخلص من العناصر الثقيلة : العناصر الثقيلة غير قابلة للانهيار الحيوي ولكن البكتريا يمكن أن تستخدم لتركيزها في صورة أكثر سهولة للتخلص :

- اليورانيوم : البكتريا الآكلة للحديد يمكن أن تزيل مستويات منخفضة من العوادم أو النفايات النشطة إشعاعيا من الماء .
- الزئبق : هناك تجارب جارية باستخدام البكتريا .

٩. أنـواع الكائنات الدقيقة : توجد أعداد كبيرة من الكائنات الدقيقة تستطيع استخدام العديد من الكيميائيات السامة كمصدر للغذاء والطاقة مثل : (البكتريا – الخميرة – الفطريات) .

١٠. الخصـائص الـنافعة : الخصائص النافعة للبكتريا في عملية المعالجة الحيوية يجب أن تتضمن النواحي التالية :

- استهلاك النفايات العضوية .
- النمو والتكاثر السريع في البيئة المختارة .
- هضم النفايات بسرعة وبشكل كامل .
- العمل بدون إنتاج رائحة أو مركبات سامة .
- غير ممرضة (لا تسبب أية أمراض في الآدميين والحيوانات) .

١١. أقسام المعالجة الحيوية :

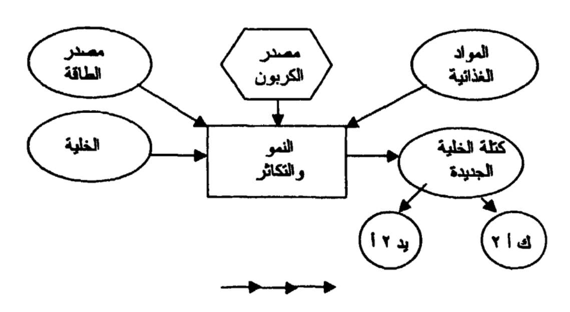
- هوائـية (مع الأكسجين) : الكائنات الدقيقة تستخدم أكسجين الهواء الجوي المتاح كـي تـؤدي وظيفـتها . المصـادر الغذائـية تتحول إلى طاقة عن طريق نقل الالكترونات إلى الأكسجين وهو مستقبل للالكترون.
- لاهوائـية (بـدون أكسجين) : الكائنات الدقيقة تكسر المركبات الكيميائية لتحرير وانفـراد الطاقـة المطلـوبة لـتأدية الوظائف المنوطة بها . كما هو الحال مع مسـتقبلات الالكتـرونات فإنهـا تستخدم : (النترات – الكبريتات – ثاني أكسيد الكربون – معادن الحديدوز "حديد") .

١٢. كيف تعمل المعالجة الحيوية : العديد من الكائنات الدقيقة التي توجد طبيعياً تستطيع هضم المواد العضوية مثل الوقود والمذيبات وتحولها إلى :

- ثاني أكسيد الكربون .
- ماء .
- مركبات عضوية أصغر وأقل سمية .

١٣. تقسيم البكتريا : البكتريا تقسم على أساس المصادر الخارجية للطاقة والكربون (سبق الإشارة إلى هذا التقسيم) .

١٤. عملية التمثيل الأساسية للبكتريا :



تحفز بواسطة الإنزيمات

١٥. رسم توضيحي للانهيار الحيوي :

الميكروب	**ك أ٢ + أ٢ن**	**ك أ٢ + أ٢ن**
الزيت	**ك أ٢ + أ٢ن**	
كائنات دقيقة تأكل الزيت والملوثات العضوية الأخرى	كائنات دقيقة لتضم الزيت وتحوله إلى ثاني أكسيد الكربون (ك أ٢) وماء (أ٢ن)	كائنات دقيقة تحرر ثاني أكسيد الكربون والماء

١٦. الهضم اللاهوائي للنفايات والمخلفات العضوية :

المواد العضوية الذائبة

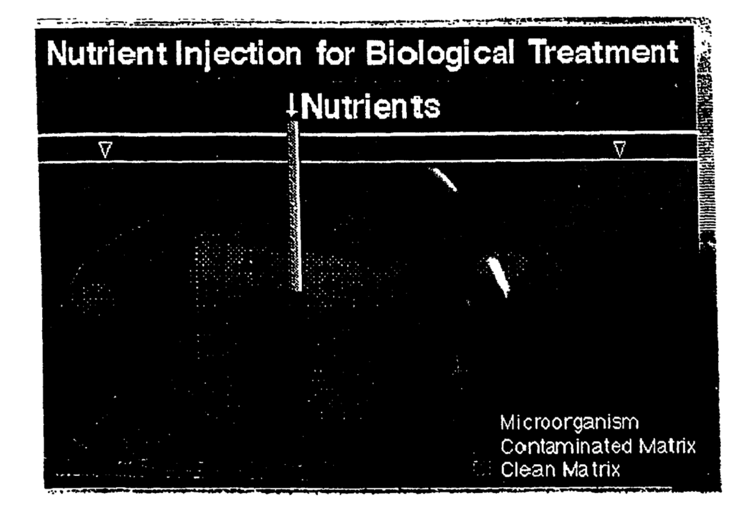
بكتريا مكونة للأحماض

منتجات أخرى	أحماض متطايرة ك أ٢ + أ٢ن	خلايا بكتيرية

بكتريا منتجة للميثان

الميثان ك ن٤ + ك أ٢ خلايا بكتيرية

١٧. حقن المواد المغذية مع المعالجة الحيوية :



١٨. المـــوائمة **optimization** : لموائمة وإسراع المعالجة الحيوية للملوثات التي توجد في الماء والتربة تخلط الميكروبات المتحررة والمتكيفة اختيارياً مع :

- الغذاء : النفايات العضوية المحتوية على الماء (محتوى الرطوبة يتراوح من ٣٠ – ٨٠%) . المواد الغذائية المضافة تحتوي على نتروجين وفوسفور وكبريت .
- الأكســـجين إذا كان مطلوباً (الأنواع الهوائية) : ٣ – ٥ رطل أكسجين لكل رطل من الايدروكربون المطلوب تحويله .
- درجة حموضة متوسطة : بين ٦ – ٩ بحيث لا تكون شديدة الحموضة ولا شديدة القلوية .

- درجة حرارة متوسطة من ٥٠° إلى ١٠٠° فهرنهيت .
- الإنزيمات والمواد المحفزة الكيميائية لتكسير النفايات إلى قطع صغيرة .
- المواد النشطة سطحياً (المواد المنظفة كمثال) .

١٩. تأثير درجة الحموضة على نمو الكائنات الدقيقة الخاصة :

الجدول التالي يوضح درجة الحموضة المناسبة للنمو العديد من أنواع الكائنات الدقيقة :

Microorganism	Optimum pH
BACTERIA :	
Pseudomonas aeruginosa	6.6 – 7.0
Bacillus alcolophilus	10.6
Nitrosomas spp.	8.0 – 8.8
Thiobacillus thiooxidans	2.0 – 3.5
ALGAE :	
Cynidium caldarium	2.0
FUNGI :	
Physarum polycephalum	5.0

٢٠. بعض الميكروبات التي تستخدم في المعالجة الحيوية :

Microorganism	Characteristics	Significance
Yeast	aerobic/ micro-aerophilic	Degrades complex compounds
Cyanobacteria	aerobic/ micro-aerophilic anaerobic	Self-sustaining, light is primary energy source
Oligotrophs	Aerobic	Removes *TRACE* concentrations of organic substance

٢١. أمثلة عن الميكروبات المستخدمة لهدم كيميائيات خاصة :

Compound Name	Microorganisms	Conditions
Aliphatics (non-halogenated) Ex. Acrylonitrile	Mixed culture and activated sludge	Aerobic
Aliphatics (halogenated) Ex. Trichloroethane	Marine bacteria, sewage sludge, soil bacteria, methanogens	Aerobic + Anaerobic
Aromatic compounds Ex. BTEX, creosol, phenol	Pseudomonas spp., Bacillus spp., Rhodococcus spp., Mycobacterium spp.	Aerobic + Anaerobic

٢٢. أنــواع البكتــريا التقليدية المستخدمة في المعالجة الحيوية (مرتبة تنازليا تبعا للحدوث) :

- **Pseudomonas**
- **Arthobacter**
- **Alcaligenes**
- **Corynbacterium**
- **Flavobacterium**
- **Achrombacter**
- **Acinetobacter**
- **Micrococcus**
- **Nocardia**
- **Mycobacterium**

٢٣. اختيار المعايير التكنولوجية للمعالجة الحيوية : تكنولوجيا المعالجة الحيوية لأي موقع تتحدد بواسطة :

- الكائنات الدقيقة الموجودة .
- ظروف الموقع .
- كمية وسمية الملوثات .

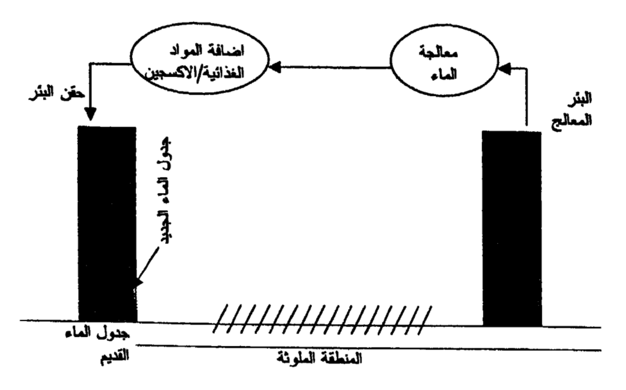
٢٤. قيم الأكسجين المطلوب demand values : قيم الأكسجين المطلوبة تستخدم لقياس عمليات المعالجة الحيوية :

- الأكسجين الحيوي المطلوب biological oxygen demand وتختصر (BOD) تقيس كمية الأكسجين الضروري للميكروبات لإزالة والتخلص من النفايات الموجودة في الماء العادم في خمسة أيام على درجة ٢٠°م .
- الأكسجين الكيميائي المطلوب chemical oxygen demand (COD) تقيس قدرة الكيميائيات على أكسدة الكيميائيات السامة في ٣ ساعات .
- الاختلاف بين الاثنين تحدد كفاءة العملية الحيوية .

٢٥. مراتب المعالجة الحيوية categories of bioremediation : معاملة العلاج الحيوي وتطبيقاتها تقع في مرتبتان :

- في نفس الموضع in situ : تعامل التربة أو الماء الجوفي في نفس المكان الذي توجد فيه . هذه هي الطريقة أكثر ملائمة من حيث التكاليف ولكنها قد تكن بطيئة ويصعب إدارتها .
- خارج الموضع : تتطلب حفر الأرض أو ضخ الماء الأرضي قبل المعاملة .

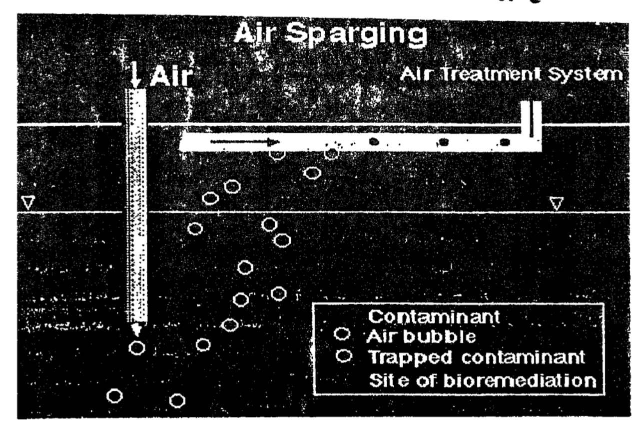
٢٦. نظام المعالجة الحيوية التقليدية في موضع النفايات :



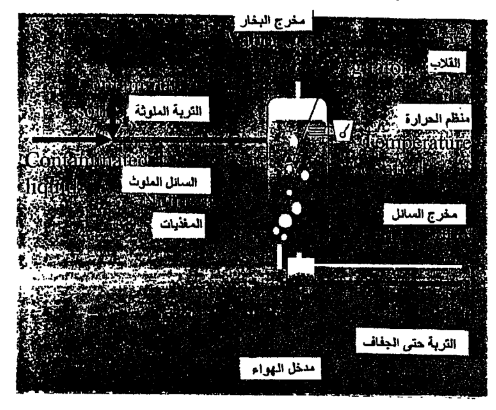
٢٧. أمثلة عن المعالجة الحيوية في داخل الموقع :

- التهوية الحيوية Bio-venting : يتم ضخ الهواء والمواد المغذية في التربة عن طريق حقن الآبار حتى تتدفق الملوثات .
- ضــخ الهــواء Air sparing : يتم ضخ الهواء أو الأكسجين في الماء الأرضي حتى تتدفق الملوثات . الهواء يزيد من تركيز الأكسجين ويحفز الانهيار الحيوي.
- حقن فوق أكسيد الايدروجين : تقوم الرشاشات أو نظام الأنابيب بتوصيل المركب الكيميائي إلى التربة .
- اســتخلاص الآبار Extraction Wells : يزال الماء تحت الأرضي إلى نظام معاملــة المــاء فوق الأرض حيث يتم إضافة المواد المغذية والأكسجين . حقن الآبــار يعــيد المــاء المعــين إلى تحت السطح حيث تقوم الكائنات الدقيقة بهدم الملوثات .

٢٨. ضخ الهواء :



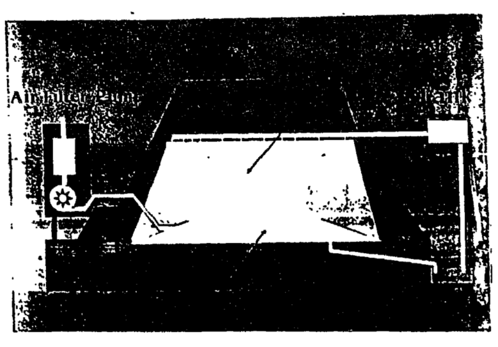
٢٩. المفاعل الحيوي Bioreactor :



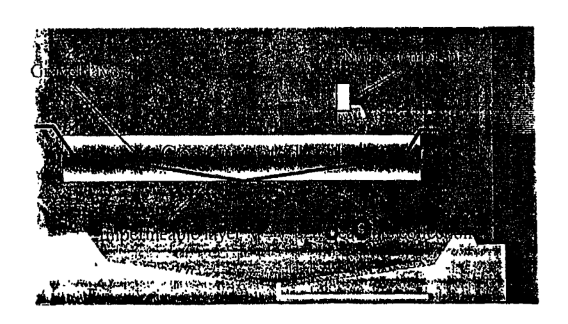
٣٠. أمثلة عن المعالجة الحيوية خارج الموقع ex situ :

- مـرحلة العجينة Slurry phase : التلك الكبير أو المفاعل الحيوي تحتوي على التربة والماء والمواد المغذية المضافة أو الأكسجين للحفاظ على الكائنات الدقيقة في البيئة الملائمة لهدم وانهيار الملوثات .
- المـرحلة الصلبة Solid phase : تبقى التربة على الموقع ولكنها توضع أعلى مـناطق المعاملـة الأرضـية حيث تضاف الرطوبة والحرارة والمواد الغذائية والأكسجين .
- المعالجـة الـزراعية للأرض Land farming : يتم حفر التربة الملوثة وتنشر علـى لـبادة pad ويـتم التحكم في الرطوبة والمواد المغذية . هذه هي الطريقة الأكثر شيوعا في المعالجة الحيوية .
- الـركامات الحيوية للتربة Soil biopile : يتم عمل ركام من التربة الملوثة في أكوام كبيرة ويتم سحب الهواء منها بواسطة مضخات الشفط .
- عمل الكمبوست Compositing : يتم خلط المخلفات القابلة للانهيار الحيوي مع وسط انتفاخ مثل القش أو كيزان الذرة والتي تشمل إدخال الماء والمواد المغذية . الأنواع الثلاثة من عملية عمل الكمبوست هي :
  - الركامات الساكنة غير المتحركة Static pile .
  - التقليب الميكانيكي في الأوعية Mechanically agitated in-vessel .
  - عمل الكمبوست مع ركام الذرة Window composting .

٣١. المعالجة الزراعية للأرض Land farming :



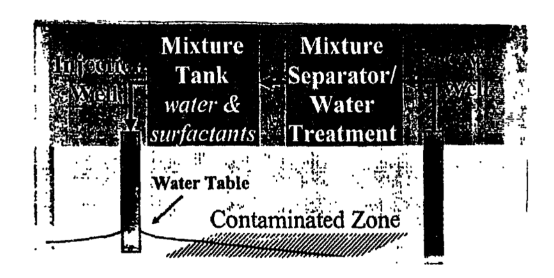
٣٢. عمل الركامات الحيوية Bio piles :



٣٣. عمليات معالجة التربة Soil treatment processes :

- المعالجة الحيوية Bioremediation : يمكن أن تعمل وحدها أو مع التكنولوجيات الأخرى التي وصفت قبلا .
- استخلاص بخار التربة Soil vapor extraction أو (SVE) : يستخدم التفريغ لشبكة من الأنابيب أو الآبار . يفضل استخدام هذه الطريقة مع المعالجة الحيوية في نفس مكان التلوث . هذه هي المعالجة العادية للمركبات العضوية المتطايرة .
- معاملات التحرير الحرارية Thermal treatment desorption : يتم تسخين التربة حتى يتطاير الماء والملوثات العضوية .
- غسيل التربة Soil washing : تتكون من غسيل التربة في نفس المكان أو بعيدا عن موضع التلوث وهي تشبه غسيل ملعقة بها آثار شحم بالماء فقط ويمكن استخدام المواد ذات النشاط السطحي ومن ثم يمكن رش المستحلب المتكون فوق التربة حيث تقوم البكتريا بهدمه .

٣٤. غسيل التربة **Soil washing :**



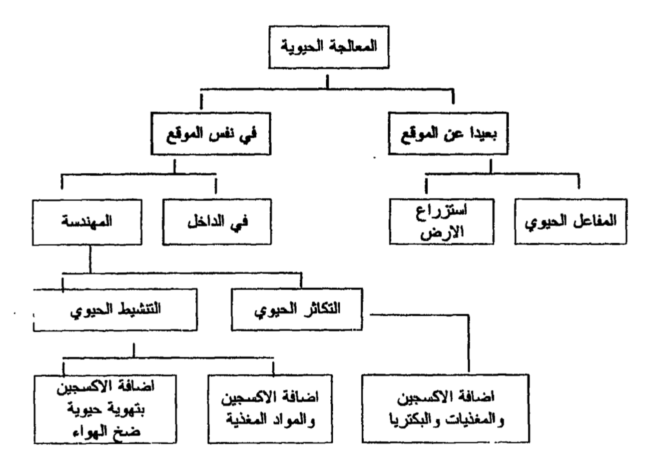
٣٥. عملية معالجة الماء الأرضي **Ground water treatment processes :**

عمليات معالجة الماء الأرضي تتضمن في العادة ضخ الماء إلى السطح حيث تعامل . لقد تم تطوير تكنولوجيات لتحسين الضخ والمعالجة تتضمن فيما يلي :

- الترشيح الحيوي biofiltration .
- التحفيز الحراري Thermal enhancemeants .
- المواد ذات النشاط السطحي / المذيبات المرافقة Surfactants / co-solvents .
- التجزيء المائي الميكانيكي Hydro – pneumatic fracturing .
- الحركيات الكهربية Electrokinetics .
- جدر المعاملة المنفذة لتغيير الظروف الكيميائية .

٣٦. رسم توضيحي للمعالجة الحيوية :

Diagram of Bioremediation



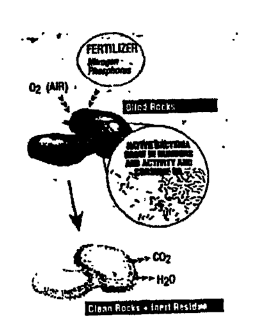
٣٧. وقت المعالجة الحيوية :

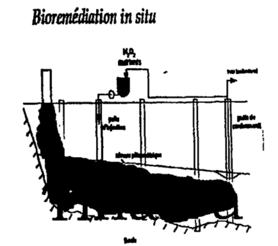
- وقت المعاملة الحيوية في نفس الوقت يعتمد على شدة وعمق وتركيز التلوث . يختلف الوقت من ١-٦ سنوات .
- المعالجة الحيوية خارج أو بعيداً عن الموقع تجرى مع الملوثات سهلة الانهيار الحيوي أو عندما تجرى المعالجة في المفاعلات الحيوية وهي تجرى في فترة من ١-٧ شهور .
- استخلاص بخار الماء للموقع التقليدي يستغرق ٦ شهور وحتى ٣ سنوات .

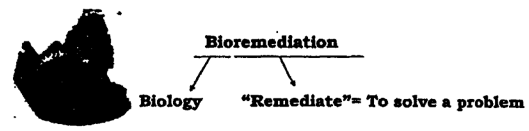
٣٨. المواضع الملوثة :

- الانتشار العرضي .
- محطات الخدمة .
- قواعد محطات ضخ الهواء .
- فترات التخزين وخطوط الأنابيب .
- مصانع الكيميائيات والمواقع الصناعية الأخرى .

Bioremediation







Bio-Remediate= to use biological organisms to solve an environmental problem



Bioremediation

The collective range of clean up methods by using natural microorganism (such as bacteria, plant, Fungi, etc.) to degrade hazardous organic contaminants or convert hazardous inorganic contaminants to environmentally less toxic or nontoxic compounds of safe levels in soils, subsurface materials, water, sludges, and residues.

الباب الثاني

الميكروبيولوجي والانهيار الحيوي

١. مقدمة :

هذا الموضوع مأخوذ من مقالة بعنوان "Microbiology and Biodegradation" للعلمـــاء الكـــبار Katherine H. Baker أســتاذ الميكـــروبيولوجيا البيئـــية فـــي Inc Harrisburg, Pa والـــباحث Diana S. Herson جامعة ديلاوير ونيووارك – ديلوار . تعـتمد المعالجـــة الحـــيوية على أنشطة الكائنات الدقيقة وسوف نتناول في هذا المقام سرد مختصر عن الأنشطة الميكروبية من النواحي الفسيولوجية والتمثيل والوراثة والايكولوجي لأنها جميعاً ترتبط بالمعالجة الحيوية . بسبب أن غالبية نظم المعالجة الحيوية الجارية حالياً تتضمن استخدام البكتريا فإننا سوف نركز على هذه المجموعة من الكائنات الدقيقة .

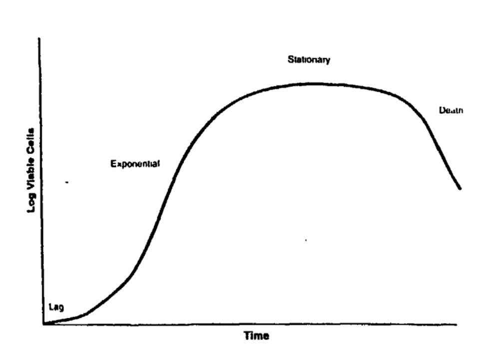
انهـــيار المـــواد العضـــوية فـــي البيئات الطبيعية يعال أوليا بواسطة مجموعتان من الكائـــنات الدقـــيقة همـــا البكتريا والفطريات . البكتريا تمثل مجموعة واسعة الانتشار من الكائـــنات بدائية النواة prokaryotic مع توزيع كلي الوجود خلال المحيط الحيوي . توجد البكتريا في جميع البيئات التي تحتوي على الكائنات الحية . هذا لا يعني أن جميع سلالات البكتـــريا تـــوجد في جميع البيئات . البكتريا كائنات صغيرة (تتراوح من ١–١٠ ميكرون) كمـــا أنهـــا تتميز بالبساطة من حيث الشكل الظاهري أو المورفولوجية وهي تفتقر لوجود الغشـــاء الداخلي الذي يغلف العضيات كما في الكائنات سوية النواة eukaryotic التقليدية مـــثل الفطـــريات والبروتوزوا والطحالب والنباتات والحيوانات . من الناحية البيوكيميائية تتميز البكتريا بتنوع مذهل من عمليات التمثيل .

البكتـــريا تـــنعم بخصائص متعددة بما يسمح لها وكونها مجموعة ناجمة من الكائنات الحـــية . هـــذه الخصائص تتضمن النمو السريع والتمثيل والمرونة الوراثية والقدرة على التكـــيف الســـريع مـــع مختلف النظم البيئية كما أنها من العوامل التي جعلت من الكائنات الدقيقة ذات فائدة في المعالجة الحيوية .

النمو السريع والتمثيل : البكتريا تزداد في العدد باستخدام عملية يطلق عليها الانشطار أو الانقســـام الثنائـــي أو المزدوج binary fission . في هذه العملية تنقسم خلية بكتيرية واحدة لتكون خليتان . هاتين الخليتين الأختين ينقسما تباعاً ليكونا أربعة خلايا . الكمية من الوقت الضرورية لانقسام الخلية البكتيرية ولمجموع البكتريا كي يتضاعف يطلق عليه وقت

الجـــيل أو generation time . البكتـــريا لها أوقات جيل مفيدة يقاس تقليديا في دقائق أو ساعات أو أيام أو أسابيع . حيث أن أعداد البكتريا في المجموع تتضاعف مع كل جيل فإن أعداد البكتريا تزداد بمعدلات سريعة تتخطى النظام العادي . من الناحية الرياضية فإن نمو مجمـــوع البكتـــريا تحت الظروف غير المحدودة يعبر عنها بعامل أسي . إذا افترضنا أن مجمـــوع البكتـــريا له جيل كل ٣٠ دقيقة وبدأ من خلية بكتيرية واحدة فإن العدد يزداد لما يفوق ١٠ مليون خلية في ١٢ ساعة .

هـــذا النظام الأسي لنمو المجاميع البكتيرية لا تستمر دون انضباط لفترات طويلة من الوقت . المجموع البكتيري التي تنمو في هذا النظام سوف تغير من البيئة التي تعيش فيها ســـريعا . هـــذه البكتريا قد تستنزف المواد المغذية الضرورية لنموها أو تنتج نواتج تمثيل ثانـــوية مثـــبطة تؤدي في النهاية لوقف نمو المجموع . دراسة النمو البكتيري تتحدد على أساس نظم المزارع البكتيرية مما يمـــكن من الحصول على منحنى مشابه كما في الشكل (٢-١) .



شكل (٢-١) : منحنى النمو البكتيري التقليدي . هذا المنحنى من النمو ذات الأربعة مراحل المتميزة يرتبط بنمو البكتريا في المزارع .

منحنى النمو هذا يقسم إلى أربعة مراحل للنمو . في البداية يظهر المجموع البكتيري فتـــرة من قليل أو عدم الزيادة في أعداد البكتريا ويطلق على هذه الفترة مرحلة التلكوء أو الفـــتور Lag phase . خــــلال مـــرحلة الفـــتور تقـــوم الكائنات الدقيقة بتخليق الجزيئات الضـــرورية للـــنمو والتضـــاعف وتحفيز الإنزيمات الضرورية للتمثيل والتطور والتكيف لظروف النمو الجديدة . طول فترة الفتور يعتمد على ظروف ما قبل النمو لمجموع البكتريا وعلـــى حجـــم العـــدوى الابتدائية . كلما زاد العمل الذي على الميكروبات أن تقوم به في الظـــروف الجديـــدة كلما طالت فترة الفتور . بعد فترة الفتور يدخل المجموع البكتيري في المرحلة الأسية للنمو Exponential phase وفيها يزداد المجموع عند المعدل الأقصى – هـــنا – خلال هذه المرحلة يتضاعف حجم المجموع كوظيفة لوقت الجيل . مع زيادة العدد الميكروبـــي فإن استنفاذ المواد المغذية المتاحة أو تراكم النواتج الثانوية المثبطة يبطئ من معـــدل نمو المجموع وتدخل في المرحلة الثابتة Stationary phase وخلال هذه المرحلة فـــإن معدل نمو المجموع يماثل معدل موت المجموع ومن ثم لا تكون هناك زيادة إضافية من عدد الخلايا . في النهاية ومع استمرار استنزاف المواد المغذية وتراكم النواتج الثانوية السامة للتمثيل يتعدى الموت النمو ومن ثم ينخفض أعداد المجموع وينخفض النشاط .

مـــن المستحيل تقدير النظام الفعلي للنمو للمجاميع البكتيرية في العالم الطبيعي . على العكـــس مـــع المـــزارع البكتيرية النامية في المعمل فإن الميكروبات في البيئة تنمو تحت ظـــروف أقل موائمة . تحت هذه الظروف فإن أعداد المجموع البكتيري قد لا تزداد بشكل درامي مع الوقت بسبب بعض الجوانب المحددة لنموها في البيئة . الدراسات على المزارع البكتيرية في العمل تعطي فكرة جيدة عن جهد النمو السريع .

النمو الميكروبي في البيئة الطبيعية يمكن أن يحدد بواسطة عوامل عديدة . التداخلات الحـــيوية مثل التنافس بين السلالات البكتيرية على نفس الوسيط أو يفعل وظيفة الافتراس للحفـــاظ علـــى أعداد المجموع منخفضة . كمثال خلص الباحث Goldstein وآخرون أن الافتـــراس البـــروتوزوي على سلالة بسيدوموناس القادرة على هدم ٤،٢-دايكلوروفينول يكون مسئولا عن فشل الكائنات المقدمة في الثبات في النفايات غير المعتمة .

علـــى غرار جميع الخلايا فإن البكتريا تعتمد على الإمداد المناب من النمو كي تنمو وتتكاثـــر . كمية الماء الميسرة التي توجد في البيئة أكثر أهمية من كمية الماء المطلقة في البيـــئة . الماء قد لا يكون ميسر للكائنات الدقيقة لأنها تدمص على المواد والأسطح الصلبة فـــي البيـــئة (الطـــين المائي) أو بسبب وجود مستويات عالية من المذاب (البحيرات فائقة الملـــوحة) . لذلك فإن استخدام نشاط الماء Qw أو جهد الماء u والتي تقيس الماء الميسر فسيولوجيا تفضل لقياس المحتوى الكلي للماء في تقييم التأثيرات البيئية للماء على الكائنات

الدقـيقة . بوجه عام فإن الكائنات الدقيقة تحتاج أنشطة الماء بين ٠,٩٠٠ – ١,٠٠٠ للبقاء والمعيشـة . هـذا ولـو أنـه تـوجد استثناءات كما في بكتريا هالوباكتر المحبة للملوحة halophile ذات المقـدرة على النمو في البحر الميت (aw=0.700) والنشاط المائي أقل من ٠,٩٠٠ الذي يمد بشكل تقليدي من المعالجة الحيوية .

العملـيات الحيوية تزداد تقليديا مع زيادة درجة الحرارة حتى الدرجة القصوى والتي فـوقها يؤدي التلف الإنزيمي denaturation إلى التثبيط الخلوي والموت . بوجه عام فإن اسـتجابة الكائنات الدقيقة للحرارة تظهر نظام منحرف أو غير مماثل دون تردد مع أقصى نشاط عند درجة حرارة أقل قليلاً من الحرارة القاتلة . البكتريا كمجموعة تظهر مدى تحمل عريض عند درجات الحرارة من تحت الصفر المئوي وحتى أعلى من ١٠٠°م (مع تيسر إمدادات الماء) . تقسم الكائنات الدقيقة إلى أليف البرد psychrophiles (درجات الحرارة الملائمة تتراوح بين ٥ – ١٥°م) والمحبّة للحرارة أو theromophiles (درجات الحرارة الملائمة بين ٤٠ – ٦٠°م) ومحب الاعتدال mesophiles (درجات الحرارة الملائمة بين ٢٥ – ٤٠°م) . فـي مدى الحرارة الممكن تحملها فإن النشاط الميكروبي يزداد في العادة بالعامل ٢ وحتى ٣ مع كل زيادة ١٠°م في الحرارة حتى درجة الحرارة الملائمة للكائنات الدقيقة .

ولو أن معظم مشروعات المعالجة الحيوية أجريت في ظل ظروف الحرارة المعتدلة فـإن المقدرة على هدم العديد من الملوثات وجدت في أو مع الكائنات الدقيقة المحبة للبرد ومعـتدلة الحـرارة والمحـبة للحـرارة . كمثال فإن سلالة بكتريا corynebacterium المعـزولة من الأراضي الملوثة بالبترول في أنتاركتيكا حول القطب الجنوبي وجدت قادرة علـى هدم الايدروكربونات النشطة على درجة حرارة ١°م . من جهة أخرى أشار ويليامز وآخـرون إلـى أن البكتـريا المحبة للحرارة يمكن أن تهدم المتفجرات في نظم كمبوست الأرض علـى درجـة حـرارة ٥٥°م . هذه الكائنات الدقيقة قادرة على هدم بعض أنواع الملـوثات العضوية يتوقع وجودها في البيئات متناهية البرودة مثل تندورا القطب الشمالي وفـي الأراضـي الأكثر اعتدالاً والماء الأرضي وفي البيئات عالية الحرارة كما في نظم الكمبوست .

باسـتثناء الكائنات المحبة للحموضة مثل ثيوباسيلليس فيروأوكسيدانس التي توجد في صرف المنجم الحامضي فإن الكائنات الدقيقة تكون بوجه عام ذات محدودية في قيم درجة الحموضـة في المدى من ٦ وحتى ٨ . لقد أشار الباحثان Dibble and Bartha إلى أن درجة حموضة التربة ٧,٨ تعتبر ملائمة للانهيار الميكروبي للايدروكربونات البترولية في

الأراضي . الفطريات ذات تحمل أكثر قليلاً للظروف الحامضية عن البكتريا الأكثر شيوعاً في التربة والطبقة الصلبة المائية . لذلك فإن الفطريات لها ميزة أكبر من البكتريا تحت الظروف الحامضية . مسارات التمثيل في عمليات الانهيار تختلف في الفطريات عن البكتريا . التحلل الهدمي لبعض الملوثات من الايدروكربونات عديدة العطرية قد تؤدي إلى إنتاج مواد وسطية ذات تأثيرات طفرية mutagenic . قد يستخدم الجير في الأرض لزيادة درجة حموضة الأرض وهذا إذا كان ضرورياً يكون في صالح نمو البكتريا .

ربما يكون تركيز أيون الايدروجين في البيئة أكثر أهمية من التأثيرات المباشرة لدرجة الحموضة على الكائنات الدقيقة لأن أيون الايدروجين يكون له تأثيرات واضحة على كيمياء التربة والماء الأرضي . تيسر العناصر الكبرى macronutrients خاصة الفوسفور وحركة العناصر أو المعادن السامة جميعها تعتمد على درجة الحموضة pH بشكل كبير . بوجه عام فإن زيادة درجة حموضة البيئة الأرضية يؤدي إلى نقص تيسر الكالسيوم والماغنسيوم والصوديوم والبوتاسيوم والأمونيا والنتروجين والفوسفور بينما نقص حموضة التربة تؤدي إلى نقص تيسرات النترات والكلوريد . من المفترض أن هذه التأثيرات تكون نتيجة التغيرات في ارتباط هذه المواد على سطوح التربة .

المواقع الملوثة يتكرر ضررها من مخاليط المواد والنفايات بدلاً من المركب الفردي . في هذه المواقع فإن وجود مستويات عالية من المعادن بالإضافة إلى المركبات العضوية قد تكون مثبطة أو سامة على الكائنات الدقيقة . بينما بعض المعادن تكون ضرورية كعناصر نادرة للكائنات الدقيقة إلا أن المستويات العالية من العناصر تحدث خلل في الغشاء الخلوي وتتلف طبيعة بروتينات الخلية مما يؤدي إلى موت الخلية . بالإضافة إلى ذلك فإن الكائنات الدقيقة قد تشترك في تحويل وامتصاص العناصر في البيئة . البكتريا المختزلة للسلفات تشترك في تحويل الزئبق غير العضوي إلى ميثيل الزئبق في رواسب قاع البحيرة . ميثيل الزئبق هو صورة الزئبق الذي يتراكم في مجاميع السمك ومن ثم ينتقل عبر السلسلة الغذائية إلى الإنسان وهو سم عصبي قوي neurotoxin . لقد أوضح Lovely and Phillips أن خلايا Desulfovibrio desulfuricans تستطيع اختزال اليورانيوم الموجود في مياه الصرف إنزيمياً مما يسمح باسترجاع اليورانيوم كراسب نقي نسبياً . الامتصاص الحيوي Biosorption يتضمن امتصاص العناصر إلى الكتلة الحيوية . هذا يختلف عن الاختزال والترسيب الإنزيمي .

كي تنمو وتتكاثر الكائنات الدقيقة تحتاج إلى جزيئات مناسبة كي تقوم بتخليق خلايا جديدة منها . على أساس الوزن الكلي فإن المركب الأكثر شيوعاً في خلايا البكتريا هو الماء حيث يمثل من ٧٠ – ٨٥% من وزن الخلية . على أساس الوزن الجاف فإن ما

يقرب من ٩٥% من المركبات في الخلية البكتيرية تتكون من خمسة عناصر هي الكربون ، الأكسجين ، النتروجين ، الايدروجين والفوسفور .

العنصر الأكبر الضروري لتخليق الخلية من منطلق الكمية المطلوبة هو الكربون . بوجه عام فإن الكائنات الدقيقة قد تستخدم غاز ثاني أكسيد الكربون كمصدر للكربون أو تستخدم الصور العضوية للكربون مثل الجلوكوز أو البنزين أو مركبات أخرى . الكائنات الدقيقة التي تستخدم ثاني أكسيد الكربون كمصدر للكربون يشار إليها "ذاتية التغذية autotrophs" بينما يطلق على تلك التي تستخدم الكربون العضوي "عضوية التغذية heterotrophs" . بالإضافة إلى مصدر الكربون فإن الكائنات الدقيقة تحتاج كذلك إلى مصدر طاقة لتخليق المكونات الخلوية الجديدة .

الكائنات الحية التي تحصل على طاقتها من تفاعلات البناء الضوئي مع الضوء كمصدر للطاقة يطلق عليها ذات الانتماء الضوئي phototrophs أما الكائنات التي تحصل على الطاقة من أكسدة الكيميائيات غير العضوية أو العضوية يطلق عليها ذات الانتماء الكيميائي chemotrophs . دمج المتطلبين (مصدر الكربون ومصدر الطاقة) يمكن من تقسيم الكائنات الدقيقة إلى مجاميع فسيولوجية / غذائية . الجدول (٢-١) يلخص هذا النوع من التقسيم .

جدول (٢-١) : التقسيم الغذائية للكائنات الدقيقة

المجموعة		مصدر الكربون	مصدر الطاقة
ذاتية التغذية الضوئية	Photoautotrophs	ك أ٢	الضوء
عضوية التغذية الضوئية	Photoheterotrophs	ك أ٢	الضوء
ذاتية التغذية الكيميائية	Chemoautorophs	ك أ٢	كيميائيات غير عضوية
عضوية التغذية الكيميائية	Chemoheterotrophs	ك أ٢	كربون عضوي

الكائنات الدقيقة التي تتغذى على المواد العضوية الكيميائية هي المسئولة عن انهيار الملوثات العضوية في البيئة . هذه الكائنات عضوية كيميائية التغذية تشتمل على مجموعة كبيرة من الكائنات التي تحتوي أجناس وأنواع عديدة . داخل هذه المجموعة توجد بعض

أنواع الكائنات الدقيقة محدودة في العمل على المركبات العضوية التي تستطيع تمثيلها بينما البعض الأخر متنوع العمل على مركبات كثيرة بشكل متناهي . كمثال بعض الكائنات الدقيقة مثل بكتريا حامض اللكتيك تعمل على عدد صغير جداً من المركبات العضوية البسيطة بينما البعض الأخر مثل أفراد الجنس بسيدوموناس قادرة على تمثيل أي من ٩٠% من المركبات العضوية كمصدر وحيد للكربون والطاقة .

الكائنات الدقيقة تقوم بتكسير المركبات للحصول على الكربون والطاقة من خلال سلاسل معقدة من تفاعلات الأكسدة والاختزال يطلق عليها التمثيل الهدمي catabolism . في هذه العملية تزال الالكترونات من المركبات وتضاف إلى مركبات وسيطة على امتداد مسار التفاعل . الطاقة التي تنفرد من هذه التفاعلات تحفظ في صورة رابطة فوسفات الادينوزين ثراي فوسفات ATP كي تستخدم كوقود لتفاعلات التخليق الحيوي . العمليات الكيميائية الحيوية التي تعتبر مركز هذه العملية (التمثيل الهدمي) يمكن أن تقسم إلى مجموعتين كبيرتين : التخمر fermentation والتنفس respiration . هذه يمكن تمييزها أوليا على أساس المستقبل النهائي للالكترون (المركب النهائي الذي يختزل (الجدول ٢-٢) .

جدول (٢-٢) : تتابعات التمثيل الكبرى

نوع التمثيل	مانح الالكترون	المستقبل النهائي للالكترون
التخمر	مركب عضوي	مركب عضوي
التنفس	مركب عضوي	مركب غير عضوي
تنفس هوائي		أكسجين (O_2)
تنفس لا هوائي		نترات ، سلفات

في حالات التخمر يكون مانح الالكترون مركب عضوي والمستقبل النهائي للالكترون مركب عضوي كذلك . عملية التخمر لا تؤدي إلى أكسدة كاملة للوسيط الأصلي إلى ثاني أكسيد الكربون . عمليات التخمر تتميز بإنتاج خليط من النواتج النهائية وبعضها يتأكسد أكثر والبعض الأخر يختزل أكثر عما هو الحال مع المادة الوسيطة الابتدائية . بينما مسارات التخمر في غاية الأهمية في الميكروبيولوجيا الصناعية حيث تستخدم لإنتاج الأحماض العضوية فإن التمثيل الخمري يبدو أن تأثيره ليس كبيراً في المعالجة الحيوية للبيئات الملوثة .

تمثيل التنفس أكثر أهمية في المعالجة الحيوية . التنفس يتضمن أكسدة المركب العضوي تقترن بالاختزال الطرفي لمركب غير عضوي . عندما يستخدم الأكسجين كمستقبل للالكترون الطرفي يقال عن الكائنات أنها تجري تنفس هوائي aerobic . عندما تستخدم مستقبلات أخرى للالكترون مثل النترات أو السلفات أو ثاني أكسيد الكربون كمستقبلات طرفية للالكترون يقال عن الكائنات أنها تقوم بعمليات التنفس اللاهوائي anaerobic . الكائنات الهوائية التي تجري كلا العمليتان مع تفضيل استخدام الأكسجين كمستقبل نهائي للالكترون . مع استنزاف الأكسجين يستخدم مستقبل بديل . الطاقة التي يتحصل عليها بواسطة الخلية عندما تستخدم الأكسجين كمستقبل نهائي للالكترون أكبر عما هو الحال عند استخدام المستقبلات البديلة . هذا يرجع إلى الاختلافات من جهد الاختزال بين مانح الالكترون والمستقبل النهائي للالكترون . الأكسجين هو الأكثر تأكسدية يليه النترات والسلفات وثاني أكسيد الكربون . بسبب أن التنفس الهوائي في العادة أكثر كفاءة عن التنفس اللاهوائي فإن النظم الهوائية تفضل عادة للمعالجة الحيوية .

تختلف الكائنات الحية في علاقاتها بالأكسجين . الميكروبات الهوائية الإجبارية obligate aerobes تتطلب الأكسجين وتستخدم كمستقبل نهائي للالكترون عندما تقوم بعملية التنفس . الكائنات أو الميكروبات اللاهوائية الإجبارية لا تستطيع النمو في وجود الأكسجين . الكائنات في هذه المجموعة تجري عملية التخمر أو التنفس اللاهوائي . بين الميكروبات الاختيارية facultative اللاهوائية تستطيع النمو في وجود أو غياب الأكسجين . من بين الميكروبات الاختيارية الكائنات التي تجري التنفس الهوائي واللاهوائي والميكروبات اللاهوائية والمتحملة الهوائية أو الكائنات غير المتباينة يمكن أن تنمو في وجود الأكسجين ولكنها لا تستخدم كمستقبل للالكترون . الكائنات الدقيقة المحبة للهواء microaerophilic تتطلب ضغط جزئي للأكسجين المختزل .

كمية الأكسجين الموجودة في التربة أو نظام الماء الأرضي تقدر بواسطة الاختلاف بين العمليات التي تستهلك الأكسجين (الغارقة sinks) وتلك العمليات التي تعطي الأكسجين (مصادر) في البيئات . الاستهلاك الحيوي للأكسجين يحتمل أن يكون الفارق الأكبر في هذه البيئات ولو أن الأكسجين يمكن أن يزال كذلك بواسطة ميكانيكيات لاحيوية مثل تكوين أكاسيد الحديد . الأكسجين يدخل البيئة الأرضية وتحت السطح أوليا خلال عملية الانتشار diffusion . من الناحية التقليدية فإن انتشار الأكسجين في الأراضي من العمليات البطيئة . في المواقع التي يكون فيها النشاط الميكروبي عالي فإن الفقد البيولوجي للأكسجين قد يزيد عن معدل الانتشار مما يؤدي إلى خلق ظروف نقص الأكسجين anoxic . في بيئات المياه الأرضية يحدد تيسر الأكسجين أكثر بواسطة الذوبان القليل للأكسجين في الماء .

الطاقـة فـي صورة ATP التي يتحصل عليها من تفاعلات الأكسدة – الاختزال في التمثـيل الهدمي تستخدم بواسطة الخلية لتفاعلات التخليق الحيوي (anabolic) . في هذه التفاعلات فإن الأنواع الكبرى من الجزيئات في الخلية تخلق في صورة بروتينات وليبيدات والكـربوهيدرات والأحمـاض الـنووية . بالإضافة إلى الكربون فإن عناصر النتروجين والفوسـفور يشار إليها بالعناصر المغذية الكبرى macronutrients حيث هناك ضرورة لوجودها في كميات كبيرة لتخليق بعض من هذه الجزيئات .

النتروجين ضروري لتخليق البروتينات والأحماض النووية . النتروجين يحافظ على الوظائـف التـركيبية والإنزيمية (المساعدة أو المحفزة catalytic) في الخلية البكتيرية . الأحمـاض الـنووية (RNA , DNA) تعمـل وظيفـيا للمعلومات الوراثية في الخلية . بالإضافة إلى ذلك فإن بعض الكائنات الدقيقة تستخدم النتروجين في صورة نترات كمستقبل للالكتـرون الطرفي خلال عملية التنفس اللاهوائي . النتروجين يوجد في البيئة في صور عديـدة . معظـم النتـروجين في المحيط الحيوي تكون في صورة غاز النتروجين (ن٢). هـناك عـدد محـدود مـن أنـواع البكتريا يسمى البكتريا المثبتة للنتروجين مثل أنواع برادير ايـزوبيوم تـوجد فـي معيشة تكافلية symbionts في العقد الجذرية للنباتات مثل البرسيم وفول الصويا .

الكائـنات الدقـيقة التي تشترك في انهيار وهدم المواد الغريبة أو xenobiotics في الـنظم الطبيعية تعتمد أوليا على الصور المثبتة من النتروجين (أمونيا ، نترات ، نتريت ، نتـروجين عضوي) للحصول على احتياجاتها من النتروجين . هذه الصور من النتروجين تكون ذات محدودية للمجاميع الميكروبية في الأراضي والمياه الأرضية والسطحية .

الفوسـفور ضـروري للخلايا الميكروبية لتخليق ATP والأحماض النووية وأغشية الخلايـا . بسبب الذوبانية المنخفضة في الماء للفوسفات فإن الفوسفور يكون ذات محدودية للنمو البكتيري في كلا البيئات المائية والأرضية .

باسـتخدام الصيغة العامة لتركيب الخلية البكتيرية التقليدية اقترح البحاث نسب ملائمة بـين الكـربون – النتروجين – والكربون – الفوسفور لتحديد إذا كان تركيز هذه العناصر الغذائـية الكبـرى الموجودة في الموقع كافية بما يسمح بحدوث الانهيار الكامل للملوثات . النسـب المنشورة توضح تباين عريض حيث تراوحت القيم من ٢٠٠ : ١ وحتى ١٠ : ١ للكـربون : النتـروجين في مقابل القيم ١٠٠٠ : ١ وحتى ١٠٠ : ١ مع نسب الكربون : نتـروجين والنسبة ١٠٠٠ : ١ وحتى ١٠٠ : ١ مع نسب الكربون – الفوسفور . لقد ثبت

مـــن هـــذه القيم أن نسب الكربون : النتروجين والكربون : الفوسفور يجب أن تستخدم مع الحذر والحيطة الشديدين في تقييم الحالة الغذائية غير العضوية للبيئة .

المطاوعة الوراثية Genetic plasticity :

مقدرة الكائنات الدقيقة على هدم المركب العضوي ما هي إلا النتيجة النهائية للتركيب الوراثـــي للكـــائن الحي . التفاعلات الكيميائية التي تشترك في عملية التمثيل تعال بواسطة الإنزيمات . هذه الجزيئات تتكون من البروتينات وتعمل كمحفزات بيولوجية بواسطة زيادة معـــدل الـــتفاعلات الكيميائـــية فـــي الخلية . مدى الإنزيمات التي توجد في البكتريا تمثل انعكاسات لمعلومة وراثية خاصة في الخلية .

المعلـــومة الوراثـــية فـــي البكتريا كما هو الحال في جميع الكائنات الحية تخزن في صـــورة الحـــامض الـــنووي DNA . هذه المعلومة توجد طبيعيا في الخلايا البكتيرية في صـــورتان هما الكروموسومات والبلازميدات . كروموسومات البكتريا عبارة عن شرائط فـــردية أو دائرية للانثناء للحمض النووي DNA . بالإضافة إلى DNA الكروموسومي فـــإن عـــدد كبير من البكتريا يملك DNA كروموسومية إضافية extrachromosomal DNA في صورة بلازميد .

العديد من البلازميدات تحتوي على جينات التي تشفر للإنزيمات الضرورية لمسارات الانهـــيار الهامـــة للمعالجـــة الحيوية . الإنزيمات التي تشترك في هدم التولوين والنفثالين والساليسلات والكامفور والأوكتين والزيلين و٣-كلوروبنزوات وبارا-كلوروبيفينيل أتضح أنها تشفر بالبلازميد .

البلازمـــيدات ذاتية التضاعف . بالإضافة إلى ذلك فإن الحامض النووي المشتق من البلازمـــيد يمكن أن يتبادل بين البكتريا خلال عمليات الاقتران والتحول والاستنساخ . لذلك فإن DNA من سلالة ما من البكتريا يمكن أن ينتقل لسلالة أخرى تحت الظروف المناسبة . هذا ولو أن معدلات ودرجة هذه التبادلات الوراثية لم تتأكد في النظم الطبيعية فإن التبادل الوراثي سجل حدوثه في عدد من البيئات الطبيعية .

البلازمـــيدات هامة كذلك في تطور الكائنات الدقيقة الجديدة مع المقدرة المحفزة على الانهـــيار . باســـتخدام طـــرق البيولوجيا الجزيئية أصبح في الإمكان وصل قطع من الدنا DNA تحـــتوي على جينات خاصة بمسارات هدم معينة في البلازميد . هذه البلازميدات يمكن أن تقدم حينئذ في كائن حي عائل مما يؤدي إلى الحصول على كائنات دقيقة مهندسة وراثـــيا أو مدمجـــة (GEM) ذات قدرات جديدة في الهدم . هذه الكائنات الدقيقة قد تكون

مفـيدة فـي المعالجـة الحيوية للمواقع الملوثة سواء على صورة كائنات للتكبير الحيوي bioaugmentation أو في المفاعلات الحيوية bioreactors .

الاستجابة البيئية Response to the Environment :

تحـتوي الخلية البكتيرية داخل الحامض النووي DNA جميع المعلومات عن تخليق البـروتين الـذي عنده القدرة للتعبير عن نفسه . كي يمكن استخدام المعلومات المشفرة في الدنا بواسطة الخلية يجب أن تنسخ أولاً في الرنا RNA والتي تترجم حينئذ في البروتين . نقـل المعلومة من الدنا إلى الرنا (النسخ transcription) ومن الرنا للبروتينات (الترجمة translation) يطلـق عليه التقييم المركزي أو الدوجماتي Central dogma وهو يقيني اقترح أولاً بواسطة الباحثان Watson and Crick في الخمسينيات .

جـزء فقط من الجينيوم هو الذي يعبر عنه في أي وقت . كمثال لقد قدر أنه لا يمكن أن يـوجد أكثـر من ٤٣٠٠ من الجينات المشفرة للبروتين في الكروموسوم . عندما نمت بكتـريا اشيريشيا كولاي على الجلوكوز كان يوجد ما يقارب ٨٠٠ إنزيم في الخلية ولو أن الجينيوم كما ذكر قبلاً به معلوماتية لتخليق العديد والأكثر من ذلك .

بعض البروتينات تمثل ما يطلق عليه الإنزيمات الإنشائية constitutive والتي تخلق بشـكل ثابـت بواسطة الخلية . الإنزيمات التي تشترك في التمثيل الهدمي catabolism للجلوكـوز تقـع فـي هـذا القسم . لذلك فإن هذه الإنزيمات سوف تخلق حتى لو لم يكن الجلوكوز موجوداً في بيئة الخلية .

هـذه ليسـت الحالـة مـع العديـد من المصادر المؤثرة للكربون والطاقة حيث أن اسـتخداماتها تحـدد في النهاية بواسطة الأنشطة عندمستوى النسخ عبر فعل الأوبيرونات operons . الأوبيـرونات عـبارة عن مناطق الدنا DNA التي تكون الجينات التي تشفر الإنزيمات وتسيطر على المناطق التي تحدد ما إذا كانت هذه الجينات تنسخ أم لا . في حالة التحفيـز induction فـإن وجـود الوسيط المفعل في بيئة الخلية والتي تسفر عن تخليق الإنـزيمات يطلـق علـيها الإنزيمات المحفزة inducible enzymes التي تستطيع هدم الوسيط . في حالة الكبح repression فإن وجود مركب خاص في البيئة سوف يعمل على إيقـاف نسخ الجينات التي تشفر الإنزيمات التي تشترك في التخليق الحيوي لمركب خاص مثل الحمض الأميني ، البيورين ، البيريميدين . في حالة التحفيز فإن المعلومة الوراثية في الخلـية لا يعبـر عـنها في العادة ولكنه في حالة الكبح لا يعبر عن المعلومة الوراثية في الوضع العادي الطبيعي . الظروف البيئية قد توقف أو تسمح بالتعبير عن المعلومة الوراثية

. لذلك فإن التنظيم هذا ولو أنه يعكس الدور البيئي فإنها نتاج التنظيم الفعال للتعبير الجيني بواسطة الخلية وبما يسمح للخلية بالاستجابة للبيئة التي توجد فيها .

في كلا الحالتين يمكن ملاحظة كيف أن هذه الميكانيكيات تحافظ في النهاية على الطاقة للخلية . الاستمرار في تخليق الإنزيمات التي تشترك في هدم الوسيط الذي يكون عادة غائب من بيئة الخلية تمثل مضيعة لا طائل منها . لذلك لا يكون مجديا للخلية أن تستمر في تخليق حمض أميني يقدم ويدخل في البيئة .

التحفيز الإنزيمي هام جداً في تنظيم مسارات انهيار المركبات العضوية . الإنزيمات التي تشترك في تكسير وانقسام المركبات العطرية كما في انهيار الأوكتان (الكان هيدروليز وديهيدروجينيز الكحول) وانهيار النفثالين الساليسيلات تنظم بواسطة الأوبرونات . لقد وجد أن الوسيط الابتدائي في المسار يحفز الإنزيمات الضرورية لحدوث عمليات الانهيار .

توجد كذلك ميكانيكيات أخرى للسيطرة في التثبيط الرجعي feedback inhibition فإن النشاط على عكس التخليق للإنزيمات التي تشترك في مسارات التمثيل تثبط كبح التمثيل الهدمي catabolite repression على غرار التحفيز . الكبح تتضمن سيطرة النسخ في هذه الميكانيكية للسيطرة فإن تخليق إنزيم الهدم تثبط عندما يوجد الجلوكوز . هذا قد يؤدي إلى حدوث نمو diauxic حيث أن الخلية تفضل استخدام وسيط نمو واحد مثل الجلوكوز عن الوسائط الأخرى مثل اللاكتوز . بمجرد استنزاف الجلوكوز من البيئة فإن اللاكتوز سوف يستخدم بعد فترة ثبات أو راحة قصيرة lag period . الأنشطة الخلوية مثل تلك التي تفعل قد تلعب دورا تحت الظروف الحقلية . كمثال أشار الباحث Swindoll ومعاونوه أن النمو قد يكون هاماً في تنظيم الانهيار الميكروبي للمواد الغريبة . لقد وجد أن إضافة الجلوكوز أو الأحماض الأمينية لعينات المياه الصخرية الملوثة بالتولوين أو الميثيل داي بروميد أو الفينول والبارانيتر وفينول تثبط معدنة الملوث مع افتراض أن هذا يحدث بسبب تفضيل استخدام الوسيط الأسهل انهياراً .

معدل انهيار المركبات العضوية بواسطة مجاميع ومجتمعات الميكروبات تزداد عندما تكون الكائنات الدقيقة قد تعرضت قبلاً للمركب الكيميائي . هذه الظاهرة يطلق عليها التكيف adaptation وقد لوحظ حدوثها في العديد من البيئات الطبيعية مثل المياه العذبة والأراضي ونظم الماء الأرضي . الميكانيكية الفعلية المسئولة عن التكيف غير معروفة . العوامل مثل تحفيز الإنزيم والتغير الوراثي للمجموع الأقلمة الفسيولوجية لظروف الإجهاد اقترحت جميعها كعوامل هامة في ظاهرة التكيف . حيث أن المواقع الصناعية في الغالب لها تاريخ التعرض المزمن لمستويات منخفضة من الملوثات فإنه من المألوف أن تكيف

الكائــنات الدقــيقة عند الموضع يكون قد حدث فعلا قبل بداية مشروع المعالجة الحيوية . لــذلك فإن الكائنات الدقيقة المتوطنة تكون قادرة على الهدم الأكثر سرعة للملوثات عنه في حالة الملوثات الدقيقة من الموقع الابتدائي الأصلي غير الملوث pristine site .

مسارات التمثيل لانهيار المواد الغريبة Metabolic Pathways :

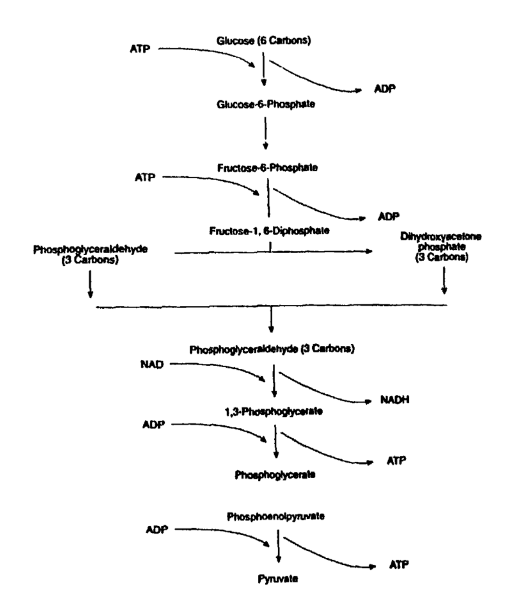
كما ذكر سابقاً فإن البكتريا تقوم بتكسير المركبات العضوية المعقدة من خلال سلاسل مــن التفاعلات الكيميائية العديدة والتي يطلق عليها التمثيل الهدمي catabolism . بالنسبة لبكتــريا التــنفس فــإن المسارات المركزية التي تشترك في التمثيل هي التحلل الجليكولي glycolysis (الشكل ٢-٢) ودورة كربس (الشكل٢-٣) ونظام نقل الالكترون (الشكل ٢-٤) . الشكل (٢-٥) يلخص العلاقة بين هذه المسارات الثلاثة . التفاعل العام الشامل هو :

$$CH_2O \text{ (complex carbon)} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{energy}$$

هــذه المعادلــة تمــثل التحول الكامل لمركب معقد الكربون الذي يطلق عليه الوسيط substrate إلــى ثانــي أكســيد الكــربون والماء وهي العملية التي يطلق عليها المعدنة mineralization . الطاقــة التي تمسك في صورة ATP تستخدم في العديد من الأنشطة الخلوية بما فيها تخليق مكونات خلوية جديدة وفي الحركة .

الانهــيار أو الهدم الميكروبي للمركبات العضوية المعقدة لا يؤدي دائما إلى المعدنة . الانهيار غير الكامل يطلق عليه كذلك تحول transformation حيث أن المركب قد يحدث بســبب النشاط الميكروبي . في بعض الحالات فإن الأنشطة الميكروبية قد تحول المركب الأصــلي إلــى مركب آخر أكثر أهمية بيئية من المركب الأصلي . كمثال لهذا النوع من التمثــيل التحولات اللاهوائية للتراى كلورو اثيلين (TCE) والتي تؤدي إلى تراكم الفينيل كلــوريد وهــو مركب مسرطن carcinogens في البيئة . التحول الميكروبي للمركبات العضــوية الكلورينــية مثل اللندين اقترحت على أنها تساهم في زيادة مستويات الأنيولات الهالوجينــية في الغلاف الجوي . بالإضافة إلى ذلك فإن الكائنات الدقيقة قد تنتج مواد ذات نشــاط سطحي يطلق على المواد المساعدة على الاستحلاب الحيوية bioemulsifiers أو المــواد ذات النشــاط السطحي surfactants والتي لا تقوم بهدم الملوثات ولكنها تزيد من حــركتها mobility وتيسرها الحيوي bioavailability . هذا التوجه ذات أهمية خاصة عــند تــناول أو تداول مركبات مثل الايدروكربونات عديدة العطرية (مثل بنزو – الفا – بيــرين) والتــي ترتبط بُشدة على دبال الأرض وغيره من المكونات العطرية . بسبب هذه الــتحولات الجــزيئية والتأثيرات على حركة وذوبانية المركب فإن الدراسات عن الانهيار

الحيوي التي تقيس التمثيل من خلال اختفاء المركب الأصلي فقط قد تؤدي إلى نتائج مضللة
.

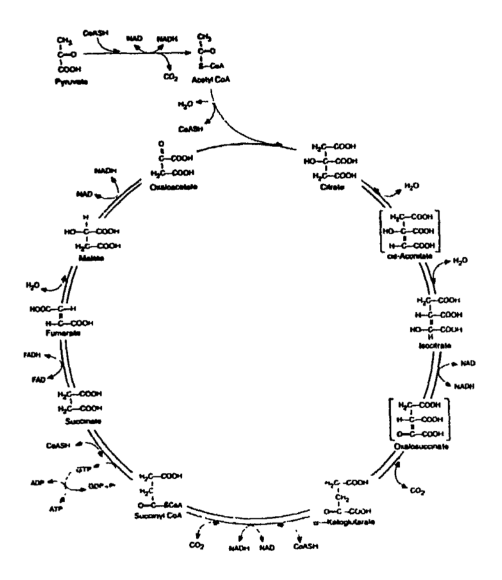


شكل (٢-٢) : التحلل الجليكولي Glycolysis : التحلل الجليكولي أو مسار Embden Meyerhof كما يطلق عليه أحيانا يؤدي إلى تحول جزيء واحد من الجلوكوز إلى جزيئين من البيروفات . بالإضافة إلى ذلك تكسب الخلية ٢ جزيء من ATP واثنان من الوسيط NADH . الحامض النووي DNA يخلق بواسطة تحول جزيء ADP إلى ATP . خلال هذه العملية تخزن الطاقة في صورة رابطة فوسفات عالية الطاقة . هذه الطاقة قد تستخدم تباعا بواسطة الخلية في تفاعلات التخليق الحيوي . NADH يكتب صحيحا $NADH + H^+$ يعمل وظيفيا لحمل الهالوجينات والالكترونات . هذه قد تستخدم في تفاعلات التخليق الحيوي أو تحمل إلى نظام نقل الالكترون حيث تنشأ ATP إضافية .

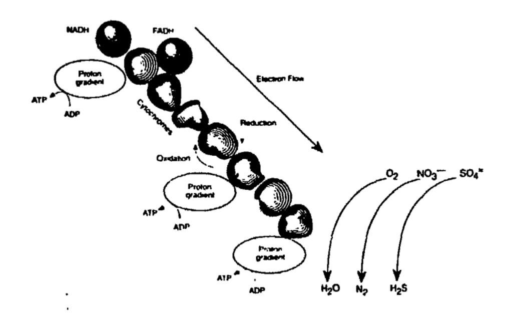
حتى تحدث معدنة للمركب يجب أن يكون قابلاً للتحول إلى واحد من المركبات المشتركة في مسارات التمثيل المركزي . تتوع الميكانيكيات التي تستطيع أن تحقق

الميكـــروبات الـــدور المطلـــوب مـــنها مثير للدهشة . في العديد من الحالات فإن المعدنة البكتيرية للمركب معروف حدوثها ولكن التفاعلات الفعلية في المسار لم تكن كاملة المعرفة . بالإضـــافة إلـــى ذلـــك تم معرفة الدور الذي تقوم به مخاليط المجموعات الميكروبية في انهـــيار المركبات في البيئة الطبيعية . لذلك فإنه قد تكون سلالة فردية من الكائنات الدقيقة غيـــر قادرة على إجراء معدنة للمركب فإنها قد تكون قادرة على التحول الجزئي للمركب إلـــى منـــتج يمكـــن أن يعمل كوسيط لعملية التمثيل لمجموعات ثانية أو ثالثة أو رابعة من الكائنات الدقيقة .

حديـــثا ظهـــرت أدلـــة علـــى أنه مع العديد من المركبات ذات الاهتمام البيئي تكون تفـــاعلات التمثـــيل المـــرافق cometabolic هامـــة جـــدا في الانهيار . التمثيل المرافق cometabolism أو الأكســـدة المرافقة co-oxidation كما يطلق عليه أحيانا يعني تحول الوسيط غير النامي بواسطة الكائنات الدقيقة . كمثال فإن الكائنات الدقيقة غير القادرة على الـــنمو على المركبات العطرية الكلورينية قد تكون قادرة على إجراء تحولات محدودة لهذه المركبات في وجود المشتقات غير الكلورينية . هذه الظاهرة يمكن شرطها بسهولة أكثر في حالـــة الانهيار بالصدفة fortuitous الناتج عن التخصصية المنخفضة لإنزيمات الانهيار . لـــذلك فـــإن التشابه التركيبي بين المركب الغريب (الذي حدث له تمثيل مرافق) والوسيط التمثيلـــي قد يكون كافيا للإنزيمات ذات التخصص القليل كي يستخدمها كوسيط مما يؤدي إلـــى التحول والانهيار الجزئي للمادة الغريبة . تفاعلات التمثيل المرافق ذات أهمية خاصة في تحول وانهيار المركبات العضوية الهالوجينية .

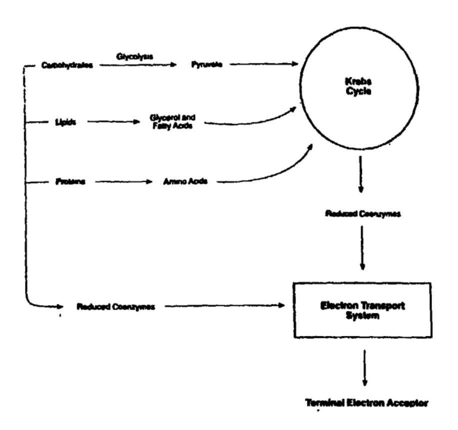


شكل (٢-٣) : دورة كربس Kerbs cycle : هذا المسار التمثيلي يؤدي إلى الأكسدة الكاملة لجزيء واحد من البيروفات إلى ثلاثة جزيئات من ثاني أكسيد الكربون . الطاقة في صورة روابط فوسفات عالية الطاقة تخزن خلال تحول ADP إلى ATP . بالإضافة إلى ذلك فإن المرافقات الإنزيمية المختزلة NADH ، FADH تنشأ وتخلق . تحول المركب الغريب xenobiotic إلى أي من المواد الوسيطة (مثل الكينات والسترات وغيرها) التي تشترك في دورة كربس تسمح بحدوث الأكسدة الكاملة للمركب .



شكل (٢-٤) : نظام نقل الالكترون . خلال نقل الالكترون فإن الايدروجينات (واحد بروتون وواحد الكترون) من الإنزيمات المرافقة المختزلة تمنح لسلاسل من الجزيئات الحاملة (مثل السيتوكرومات) والتي تختزل وتتأكسد تباعا . خلال هذه العملية تنتقل البروتونات إلى خارج غشاء الخلية . معاودة دخول البروتونات في الخلية يزدوج مع تحول ADP إلى ATP . الالكترونات التي تمنح في الأصل بواسطة الإنزيمات المرافقة المختزلة تنتقل في النهاية إلى المستقبل الطرفي للالكترون الذي تم اختزاله . تحت الظروف الهوائية فإن الأكسجين يعمل كمستقبل طرفي للالكترون ويختزل إلى الماء . تحت الظروف اللاهوائية أو نقص الأكسجين anoxic فإن المركبات غير العضوية الأخرى مثل النترات أو السلفات قد تعمل كمستقبلات الكترون طرفية . الجزيئات الحاملة الخاصة في نظام نقل الالكترون ومستقبل الالكترون الطرفي تعتمد على بكتريا خاصة .

في هذا المقام سوف نقوم باستعراض المسارات الكبرى لانهيار العديد من أقسام الكيميائيات ذات التأثيرات البيئية . من يريد التفاصيل عليه أن يرجع إلى الكتب الحديثة والدراسات المرجعية والدراسات الميكروبيولوجية على هدم ومعالجة التلوث بالمبيدات وغيرها من الكيميائيات الزراعية والصناعية ومشتقات البترول وغيرها .



شكل (٢-٥) : مسارات التمثيل المركزية . العلاقات المتداخلة بين مسارات التمثيل المركزية – التحلل الجليكولي ، دورة كربس ونظام نقل الالكترون موضحة في الشكل . الوظيفة المشتركة لهذه المسارات تؤدي إلى أكسدة كاملة للمركبات العضوية إلى ثاني أكسيد الكربون والماء والمركبات غير العضوية (مثل الكلوريد في حالة المذيبات الكلورينية) . بالإضافة إلى ذلك فإن الطاقة في صورة ATP تحزن بواسطة الخلية لإنتاج كتلة حيوية إضافية .

الايدروكربونات البترولية Petroleum hydrocarbons :

البترول ونواتجه مثل الجازولين وزيوت الوقود ووقود الديزل عبارة عن مخاليط معقدة . الجازولين على سبيل المثال يحتوي على ما يزيد عن ١٠٠ مادة مختلفة . غالبية المركبات التي توجد في منتجات البترول عبارة عن ايدروكربونات . الجدول (٢-٣) يلخص المكونات الكبرى للمنتجات البترولية المختلفة .

الايدروكربونات الأليفاتية عبارة عن سلاسل مستقيمة أو متفرعة من ذرات الكربون مع ايدروجين كافي لتحقيق متطلبات تكافؤ الكربون . هذه المركبات تملك التركيب النباتي CnHm اعتمادا على درجة التشبع (عدد الروابط كربون – كربون) فإنه يمكن تقسيم الايدروكربونات الأليفاتية إلى الكانات ، الكينات ، الكاين) . الأشكال ٢-٦-a ، ٢-٦-b ،

٢-٦-c . توضــح الايدروكــربونات التقليدية . المركبات العطرية تمثل قسم منفصل من الايدروكــربونات . هذه المركبات تبني على تركيب حلقة البنزين المعروف ك٦ ن٦ . قبل استعراض المسارات المشتركة في انهيار هذه المركبات فإنه توجد تعميمات عديدة يجب أن تــؤخذ في الحسبان. هذه التعميمات تعمل "قواعد الإبهام rules of thumb" في التقييم من المرحلة الأولى للانهيار الحيوي للايدروكربونات البترولية .

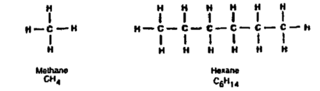
جدول (٢-٣) : مكونات نواتج البترول

المنتج	المكونات الكبرى
الغاز	الكائــنات ذات سلاسل عادية ومتفرعة . من واحد إلى خمسة ذرات كربون في الطول . الأمثلة : ايثان – بروبان .
الجازولين	ايدروكربونات عادية ومتفرعة بين ٦ – ١٠ ذرات كربون في الطول . الالكانات الحلقية والالكيل بنزينات توجد كذلك .
الكيروسين / وقود الديزل رقم ١	أولــيا : ايدروكربونات بها ١١ – ١٢ ذرة كربون . توجد كلا الايدروكربونات العادية والمتفرعة . في العادة تسود الالكانات العاديــة . الالكانــات الحلقــية والالكانات العطرية والعطرية المخلــوطة تــوجد كــذلك . تحتوي بوجه عام على مستويات منخفضــة وحتــى التــي لا يمكن الكشف عنها . زيوت وقود الطائرات لها تركيب مشابه .
زيوت الغاز الخفيفة	ايدروكربونات من ١٢ – ١٨ ذرة كربون . تحتوي على نسبة مــئوية منخفضــة مــن الالكانــات العادية عما هو الحال مع الكيروســين . الكانات حلقية . الكانات حلقية عطرية وعطرية مخلوطة مثل الاسترينيات . هذه المنتجات تشمل الديزل وزيت وقود الأفران (رقم ٢ زيت الوقود) .
زيــوت الغــاز الثقــيل وزيوت التشحيم الخفيفة	الايدروكربونات بين ١٨ – ٢٥ ذرة كربون في الطول .
مواد التشحيم	ايدروكربونات بين ٢٦ – ٣٨ ذرة كربون في الطول .
الأسفلت	مركبات عديدة الحلقية الثقيلة .

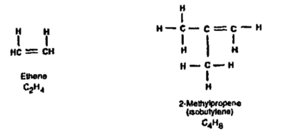
* المصدر : Nyer and Skladany , 1989 .

(a) Aliphatic Hydrocarbons

(1) Alkanes (C_nH_{2n+2})



(2) Alkenes (C_nH_{2n})



(3) Alkynes (C_nH_{2n-2})

$H - C \equiv C - H$

Ethyne (acetylene) C_2H_2

2-butyne (dimethylacetylene) C_4H_6

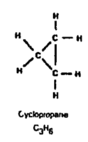
شــكل (٢-٦-a) : تــراكيب الايدروكربونات . الايدروكربونات عبارة عن قسم المركبات العضوية التي تــتكون مــن الكــربون والايدروجــين . توجد ثلاثة مراتب أكبر من الايدروكربونات الأليفاتــية ، الايدروكــربونات والحلقــية الطــرفية والايدروكــربونات العطــرية . الايدروكربونات الأليفاتية (a) عبارة عن سلاسل مستقيمة أو متفرعة من ذرات الكربون مــع ايدروكربونات كافية لتوفير تكافؤ ذرات الكربون . الايدروكربونات الأليفاتية تقسم إلى تحت أقسام : الكانات (a.1.) والكينات (a.2.) والالكاين (a.3.) اعتمادا على وجود الروابط الثنائية والثلاثية داخل سلسلة الكربون .

١. الايدروكربونات الأليفاتية بوجه عام أسهل في الانهيار عن المركبات العطرية .

٢. الايدروكــربونات الأليفاتــية ذات السلســلة المســتقيمة أسهل في الانهيار عن الايدروكربونات ذات السلسلة المتشعبة . إدخال التفرع في جزيء الايدروكربون يحول دون الانهيار الحيوي .

٣. الايدروكــربونات المشــبعة أكثر سهولة في الانهيار عن الايدروكربونات غير المشــبعة . وجــود روابــط الكــربون – كربون الثنائية أو الثلاثية تحول دون الانهيار.

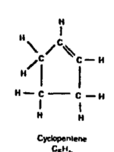
(1) Cycloalkanes (C_nH_{2n})



Cyclopropane
C_3H_6

Cyclohexane
C_6H_{12}

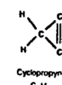
(2) Cycloalkenes (C_nH_{2n-2})



Cyclopentene
C_5H_8

Cyclohexene
C_6H_{10}

(3) Cycloalkynes (C_nH_{2n-4})



Cyclopropyne
C_3H_2

شكل (٢-٦-b) : تراكيب الايدروكربونات . الايدروكربونات الحلقية (b) تتميز بوجود تركيب حلقي كربوني. كما في الايدروكربونات الأليفاتية فإنها تقسم إلى سيكلوالكانات (b-1) وسيكلوالكينات (b-2) وسيكلوالكاين (b-3) .

٤. الايدروكربونات الأليفاتية ذات السلسلة الطويلة أكثر سهولة في الانهيار عن الايدروكربونات ذات السلاسل القصيرة . الايدروكربونات ذات أطوال السلاسل أقل من ٩ ذرات كربون يصعب انهيارها بسبب سميتها على الكائنات الدقيقة . بعض الكائنات الدقيقة الخاصة (التي تتغذى على الميثان) تستطيع هدم هذه الايدروكربونات قصيرة السلاسل الكربونية . طول السلسلة المناسبة للانهيار الحيوي تتراوح ما بين ١٠ وحتى ٢٠ ذرة كربون .

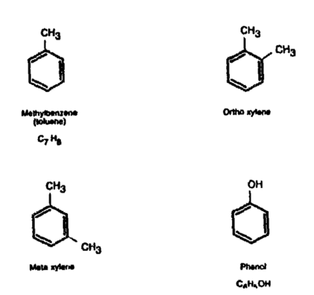
(c) Aromatic Hydrocarbons

(1) Unsubstituted

Benzene C_6H_6

Anthracene $C_{10}H_{10}$

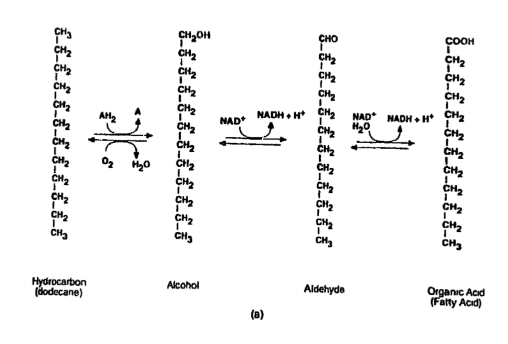
(2) Substituted Aromatic Compounds



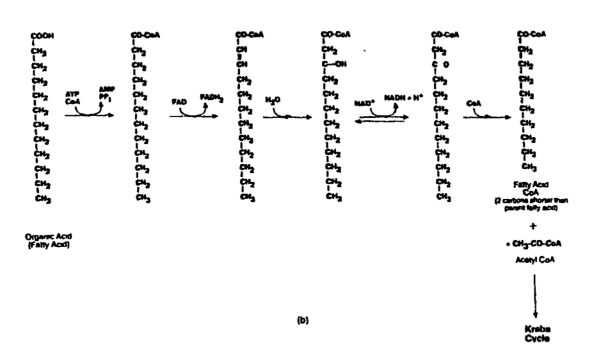
شكل (٢-٦-c) : تراكيب الايدروكربونات . الايدروكربونات (c) تتميز بوجود واحد أو أكثر من الحلقات ذات ذرات الكربون الستة الثابتة المركبات العطرية غير الإحلالية تشمل البنزين والايدروكربونات عديدة العطرية مثل الأنثراسين (c-1) . بالإضافة إلى ذلك عدد المركبات العطرية الإحلالية (c-2) تعتبر ملوثات هامة .

الألكانات ذات السلاسل المستقيمة تنهار أوليا من خلال أكسدة مجموعة الميثيل الطرفية يتبعها انقسام الجزيء بين ذرة الكربون الثنائية والثالثة في السلسلة (الانقسام أو الكسر بيتا β cleavage) . هناك مسارات أخرى مثل الأكسدة تحت الطرفية بواسطة إنزيمات المونوأكسجينيز التي توجد في بكتريا بسيدوموناس ميثانيكا وهذا مسجل . الأشكال (٢-٧-a) ، (٢-٧-b) توضح انهيار الايدروكربون بواسطة أكسدة مجموعة الميثيل

الطـــرفية . الـــتفاعل الابتدائـــي في الانهيار يتضمن الإضافة المباشرة للأكسجين للكربون الطرفـــي فـــي الايدروكـــربون . أن هناك ضرورة لوجود الأكسجين الجزيئي حتى يحدث الـــتفاعل . الـــتفاعل يعـــال بواســـطة قسم من الإنزيمات يطلق عليه أوكسيجينيز . إضافة الأكســـجين للكـــربون الطرفـــي يؤدي إلى تكوين الكحول الأولي والذي يتأكسد لاحقاً إلى الألدهـــيد المقابـــل وفي النهاية إلى حامض مكوناً حامض دهني . في النهاية يحدث كسر لجزيئين من السلاسل الطويلة الكربون من الحمض الدهني مكوناً المادة الوسطية (الأسيتايل – مـــرافق إنزيم A) والذي يستطيع دخول مسارات التمثيل المركزية والايدروكربون ذات السلسلة الطويلة C_{n-2} . التكرار المتتابع لهذه السلاسل من التفاعلات تؤدي إلى أكسدة كاملة لجزيء الايدروكربون .



شـــكل (٢–٧–a) : انهـــيار مـــركبات n–الكانات . (a) سلسلة مستقيمة (n أو الالكانات العادية تنهار في الشـــائع بواسطة الأكسدة الابتدائية لمجموعة الميثيل الطرفية (ك ن٣) إلى حمض دهني عضـــوي . الأكســـدة الابتدائـــية تكـــون نتـــيجة تتابع ثلاثة خطوات تفاعل وفيها يبدأ الايدروكـــربون بالأكســـدة كـــي يكون تحول وبعد ذلك يتأكسد الكحول إلى الدهيد وفي النهاية يتحول الالدهيد إلى حمض عضوي (دهني) . الأكسجين الجزيئي (Q2) مطلوب للتفاعل الأول في هذا التتابع .



شـكل (٢-٧-a) : تابـع انهيار الالكانات العادية n-alkanes . (b) الحمض الدهني المتكون ينهار حينئذ عبـر مسـار التمثيل المعروف بالأكسدة – بيتا حيث تنقسم وحدتي كربون بالتتابع من الجـزيء ممـا يـؤدي إلى تكوين الأسيتايل – مرافق إنزيمي A وجزيء الأسيتايل – مـرافق إنزيم A الدهني وفيه ذرتي كربون أقصر من الجزيء الأصلي . الأسيتايل – مـرافق الإنزيم A يمكن أن يمثل لاحقاً عبر دورة كربس . جزيء الأسيتايل – مرافق الإنزيم A يعمل كوسيط للأكسدة الإضافية اللاحقة بيتا .

وجـود التفرع داخل جزيء الالكان يمنع حدوث تفاعلات الكسر β ويجعل الجزيء مقـاوم أو عنيد للانهيار الحيوي refractory . بعض الالكانات عالية التفرع مثل برستان (٢,٦,١٠,١٤ – تترا ميثيل بنتا ديكان) شديدة المقاومة للانهيار بفعل الكائنات الدقيقة ومن ثم تستخدم كعلاقات أو كدلائل في دراسات الانهيار الحيوي ولو أن الدراسات الحديثة أثبتت أن هـناك مسارات يمكن أن يحدث بواسطتها أكسدة الألكانات المتفرعة . كمثال ما وجده الباحـثان رونتاني وجيوستي من حدوث أكسدة مباشرة لذرة الكربون الثالثة مما يؤدي إلى انهيار الالكانات المتفرعة .

أكسدة الايدروكربونات الأليفاتية غير المشبعة ليست في اتساق مع انهيار الالكانات . لقـد ركزت معظم الدراسات التي أجريت على انهيار الألكين على الجزيئات التي تحتوي رابطـة زوجـية في الوضع C-1 . لا يعرف إلا القليل عن مسارات انهيار الجزيئات مع

الـروابط الزوجية الداخلية . وجود الرابطة الزوجية في الوضع C-1 على الجزيء تسمح بحدوث ميكانيكيات متعددة للهجوم وكذلك طرق عديدة لانهيار الالكان داخل الكائن وهذا ما تأكد منه .

الدلـيل على الانهيار اللاهوائي للايدروكربونات الأليفاتية غير قاطع equivocal . ولـو أن الانهـيار اللاهوائي للايدروكربونات الأليفاتية سجلت فإنها تعتبر بوجه عام ذات أهمية محدودة في انهيار الايدروكربونات البترولية في البيئة الطبيعية .

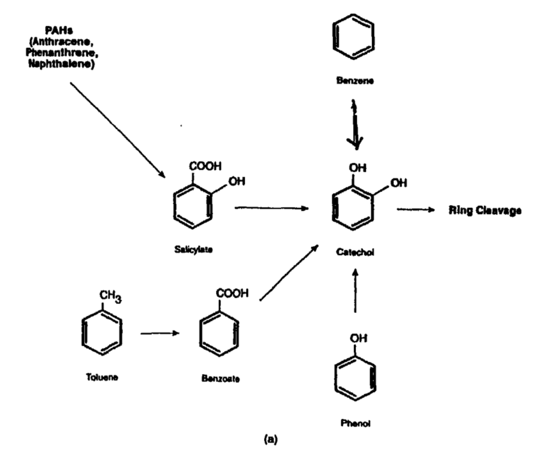
الايدروكربونات العطرية مثل البنزين والتولوين والايثل بنين والزيلينات وجدت سائدة فـي مكثفات البترول الخفيفة مثل الجازولين ولو أنها قد توجد بكميات ضئيلة للغاية في أي نوع من منتجات البترول . بالإضافة إلى ذلك فإن هذه المركبات تستخدم على نطاق واسع كمذيبات صناعية ومواد وسطية في إنتاج الكيمائيات . هذه المركبات ذات ذوبان نسبي في المـاء (١٧٨٠ جـزء في المليون على درجة ٢٠°م مع البنزين كمثال) ومن ثم يمكن أن ينتقل بعيداً عن مواقع الانتشار مما يؤدي إلى تلوث كبير للتربة والماء الأرضي . بالإضافة إلـى ذلـك وبسـبب الحجم الجزيئي الصغير لها وكذلك نقطة الغليان المنخفضة فإن هذه المـركبات يمكـن أن تتطايـر على درجات حرارة البيئة ومن ثم قد تصبح مصدر لتلوث الهـواء والأرض والمـاء الأرضـي . الايدروكربونات العطرية عالية السمية كما أن لها تأثيرات طفرية وسرطانية .

الانهـيار الهوائـي للايدروكربونات العطرية بواسطة البكتريا عرفت أولا في بداية التسـعينيات . مـنذ هـذه الدراسات الرائدة قام العديد من البحاث بفحص الكيمياء الحيوية ووراثـية الايدروكربونات العطرية وعلاقتها بالانهيار . أظهرت هذه الدراسات أنها قابلة للانهـيار الهوائـي بشـكل عريض بين أجناس البكتريا والفطريات . يوجد عدد كبير من المسارات التي يمكن أن تستخدم بواسطة البكتريا في انهيار المركبات العطرية .

البنزين ينهار من خلال التحول أولا إلى الكاتيكول أو البرو-توكاتيكيوات (الأشكال ٢-٨-a ، ٢-٨-b). الأنـوية العطرية في هذه المركبات تفتح تباعاً بواسطة واحد أو اثنين من المسارات . الانقسام الأورثو (مسار ٣-أوكسد أديبات) أو مسار الانقسام بيتا . الأشكال ٢-٩ ، ٢-١٠ . تلخص هذه المسارات .

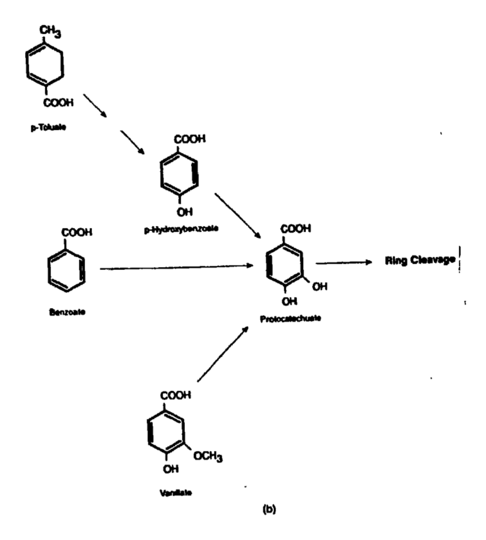
مسـار الأورثـو يتضـمن كسر الأنوية العطرية للكاتيكول أو البروتوكاتيكيوات بين مجموعتي الايدروكسيل. هذا يؤدي إلى تكوين الميوكونات والميوكونولاكتونات والتي تمثل إضـافيا إلـى ٤-أوكسوأديبيت اينول - لاكتون ثم (بيتا - كيتوأديبيت) . في النهاية يتجه التمثيل ناحية المواد الوسطية لدورة كربس وهو الأسيتيل - مرافق إنزيمي A . في انقسام

الميتا من جهة أخرى يحدث انقسام ابتدائي للحلقة بجوار مجموعتي الايدروكسيل مكونة ٢ –هيدروكسيل ميوكونيك سيمي الدهيد كمنتج انقسام ابتدائي للحلقة . التمثيل اللاحق يؤدي إلى تكوين البيرونات والفورمات والأسيتالدهيد والتي تدخل في دورة كربس .



شكل (٢-٨-a) : الانهيار الابتدائي للبنزين . تحت الظروف الهوائية فإن معظم المركبات العطرية (البنزين والبنزينات الإحلالية) تتحول إلى كاتيكول (a) أو بروتوكاتيكوات (b) قبل الانقسام التأكسدي للحلقة . المسارات الأخرى مثل مسارات الهوموجينتيسات والجينتيسات قد تحدث (غير موضحة) ولو أن هذه غير شائعة كتحولات ابتدائية إلى كاتيكول والبروتوكاتيكوات .

في مسارات الانقسام أورثو وميتا فإن التفاعل الابتدائي للمسار تتضمن الإضافة المباشرة للأكسجين إلى النواة العطرية لكسر الكاتيكول أو البروتوكاتيكوات . هذه التفاعلات تحفز بواسطة مجموعة من الإنزيمات يطلق عليها أوكجينيزيس . الأكسجين الجزيئي يعمل كمصدر للأكسجين لهذه التفاعلات لذلك فإن انهيار المركبات العطرية بواسطة هذه المسارات يكون هوائي إجباريا مع الأكسجين الذي يعمل كمستقبل طرفي للالكترون ومادة متفاعلة في تمثيل المركبات العطرية .



شكل (٢-٨-b) : تابع : الانهيار الابتدائي للبنزين

البنــزينات إحلالــية الألكيل (تولوين والاثيل بنزين) تتأكسد بداية باستخدام واحد من مســارات مخــتلفة مــتعددة. إذا كان الهجوم الأولي على الحلقة العطرية الكيل كاتيكولات تــتكون أو تكــونت والتي يمكن أن تنقسم باستخدام أي من مسارات الانقسام أورثو أو ميتا كمــا نوقش قبلا . إذا حدثت أكسدة لمجموعة الالكيل في البداية ومع هذا تتكون الأحماض الكربوكسيلية العطرية . كمثال فإن الأكسدة الابتدائية لاحلالات الالكيل للبارا-زيلين تؤدي إلــى تكــوين حــامض الــتولوين . هــذه الأحمــاض الكربوكسيليك العطري تتحول إلى هوموجيســيات أو جينيســات . انقسام الخلية العطرية تحدث تباعاً مع الانهيار النهائي إلى مواد وسطية مثل الفورمات والأسيتو أسيتات والتي يمكن أن تتغذى في دورة كربس . لقد

استعرض Fibson, 1988 المســارات الكبرى من الانهيار الميكروبي للايدروكربونات العطرية مثل التولوين .

Catechol → cis, cis-Muconic Acid → (+)-Muconolactone → 3-Ketoadipate Enol-Lactone → β-Ketoadipate → β-Ketoadipyl CoA → Acetyl-CoA (CH_3–C=O–SCoA) + Succinate (COOH–CH_2–CH_2–COOH) → Krebs Cycle

شــكل (٢-٩) : انقســام الحلقة العطرية – انقسام الأورثو . الحلقة العطرية للكاتيكول تفتح نتيجة لإدخال الأكسجين الجزيئي في تركيب الحلقة . انقسام الأنوية العطرية تحدث بين ذرتي الكربون اللــتان تحملان مجاميع الايدروكسيل . الأسيتايل – مرافق إنزيمي A والسكسينات تنتج نتــيجة انقسام الحلقة ويمكن أن تتأكسد إضافيا عبر دورة كربس ونظام نقل الالكترون . يوجد كذلك مسار مشابه لانقسام الأورثو للبروتوكاتيكيوات .

حتى وقت حديث اعتبرت عمليات التمثيل الميكروبي للمركبات العطرية إنها محدودة علـــى البيئات الهوائية . في خلال العشرة سنوات الأخيرة أظهرت الدراسات العديدة مقدرة الكائـــنات الدقـــيقة اللاهوائية على انهيار هذا القسم من المركبات . الجدول (٢-٤) يلخص بعـــض المـــركبات العطـــرية التـــي يحدث لها انهيار لاهوائي . العديد من هذه الدراسات استخدمت مزارع غنية لمجاميع الميكروبات المخلوطة . لذلك فإنه بينما الانهيار اللاهوائي يمكـــن أن تحـــدث مع هذه المزارع فإن مسارات التمثيل الواقعية المسئولة ليست معروفة بشكل تام كما هو الحال مع الدراسات التي استخدمت المزارع النقية للكائنات الهوائية التي تحـــدث الانهيار . هذا لا يعني عدم مصداقية وواقعية الدراسات اللاهوائية حيث أن النتائج أظهـــرت أنـــه فـــي العديـــد من الحالات قد يكون الانهيار اللاهوائي تكون نتيجة لأنشطة المجموع الميكروبي .

OH
OH
Catechol
COOH
COOH
OH
2-Hydroxymuconic semialdehyde
CH2 COOH
OH
2-Oxopent-4-enoate (Enol Form)
CH3 COOH
H
O
4-Hydroxy-2-Oxovalerate
CH3
HC=O
Acetaldehyde
+
COOH
C=O
CH3
Pyruvate
(Krebs Cycle

شكل (٢-١٠) : انقسام الحلقة العطرية – انقسام الميتا . كما في حالة مسار انقسام الأورثو يتم فتح الحلقة العطـــرية نتيجة لإدخال الأكسجين الجزيني في تركيب الحلقة . انقسام الحلقة العطرية يحدث بين الكربون الايدروكسيلي والكربون المجاور غير الاحلالي . المنتجات النهائية في هذا المسار هي الأسيتالدهيد .

الانهيار اللاهوائي للمركبات العطرية اتضح حدوثه تحت ظروف فقد النترتة ، اختزال السلفات وتكوين الميثانوية methanogenic بالإضافة إلى ذلك اتضح أن أيون الحديديك وأكسيد المنجنيز تعمل كمستقبلات الكترونية بديلة للانهيار اللاهوائي للمركبات العطرية . مستقبل الالكترون الطرفي المستخدم لتفاعلات الانهيار سوف تعتمد على ظروف الاختزال بدرجة كبيرة للبيئة . الجدول (٢-٥) يلخص ظروف الاختزال المناسب للعمليات الميكروبية المختلفة .

جدول (٢-٤) : الانهيار اللاهوائي للمركبات العطرية .

Compound	Organism	Culture conditions	
Benzoate	*Pseudomonas stutzeri*	Denitrifying	فقد النترتة
	Desulfonema magnum	Sulfate reducing	اختزال السلفات
	Not identified	Methanogenic	تكوين الميثان
Catechol	Not identified	Methanogenic	تكوين الميثان
	Dseulfobacterium catecholicum	Sulfate reducing	اختزال السلفات
p-Cresol	Mixed culture	Denitrifying	فقد النترتة
	Not identified	Sulfate reducing	اختزال السلفات
	Not identified	Methanogenic	تكوين الميثان
Phenol	Not identified	Denitrifying	فقد النترتة
	Not identified	Sulfate reducing	اختزال السلفات
	Dseulfobacterium catecholicum		
	Not identified	Methanogenic	تكوين الميثان
Toluene	Mixed culture	Denitrifying	فقد النترتة
	Not identified		
	Mixed culture	Methanogenic	تكوين الميثان
o-Xylene	Mixed culture	Denitrifying	فقد النترتة

جدول (٢-٥) : جهد الاختزال المناسب للتمثيل الميكروبي .

نوع التمثيل	متطلبات الأكسجين للميكروبات المشتركة	جهد الاختزال (mv)
التنفس الهوائي	هوائي	٧٠٠ – ٥٠٠
فقد النترتة	اختياري	٣٠٠
اختزال السلفات	لاهوائي إجباري	- ٢٠٠
تكوين الميثان	لا هوائي إجباري	- ٢٠٠

تحـت الظروف اللاهوائية فإن الخطوات الابتدائية للانهيار العطري تختلف من تلك التي وجدت في مسارات الانهيار الضوئي . الخطوة الابتدائية في تتابعات الانهيار العطري تتضمن إدخال الايدروجين hydrogenation على حلقة البنزين . هذه الهدرجة تعمل على فقـد ثبات destabilize تركيب الحلقة العطرية. عندئذ تنقسم الحلقة خلال تفاعل الهدرجة وخلالها يرتبط الأكسجين لتركيب الحلقة . انقسام الحلقة ينتج ايدروكربونات أليفاتيـة والتي يحـدث لهـا تمثـيل إلى مواد وسيطة دورة كربس عبر البيتا – أكسدة . الشكل (٢-١١) يوضـح تـتابع التفاعل لانقسام البنزوات . من الضروري ملاحظة أن الانهيار اللاهوائي يعمـل المـاء كمصدر للأكسجين في تفاعلات التمثيل على عكس الانهيار اللاهوائي حيث الأكسجين الجزيئي من المواد المتفاعلة الضرورية .

بالإضافة إلى ميكانيكية الاختزال التي ذكرت أعلاه فإن الأبحاث الحديثة أظهرت أنه في بعض الحالات خاصة مع الجزيئات التي تحتوي على الاحلالات الساحبة للالكترونات علـى الحلقة العطرية (مثل البنتا – كريزول) كتفاعل أكسدة ابتدائي يحدث . في هذه الحالة فـإن المـركب العطـري الاحلالي يتأكسد إلى الكحول المقابل الذي يفقد الايدروجين إلى الالدهـيد والحامض (الشكل ٢-١٢) . الأكسجين المطلوب لهذا التفاعل الابتدائي يشتق من الماء .

COOH
$2H_2$
H_2O
COOH
OH
Benzoate
2-Hydroxycyclohexane Carboxylate

COOH
$3H_2$
COOH
Benzoate
Cyclohexane Carboxylate

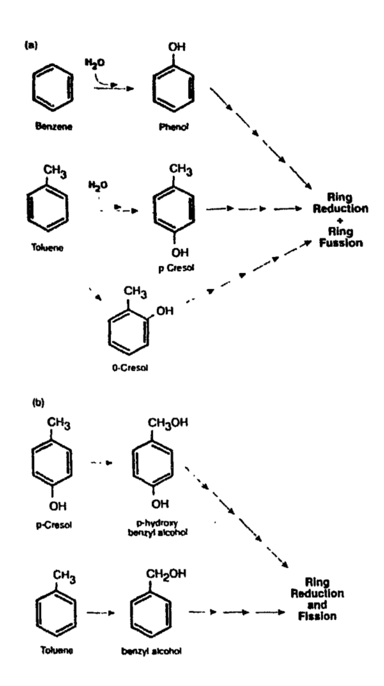
(a)

COOH
$3H_2$
COOH
$2H_2$
COOH
OH
Benzoate
Cyclohexane Carboxylate
2-Hydroxycyclohexane Carboxylate

OH
H_2O
COOH
COOH
Intermediary Metabolism
+ CO_2
Cyclohexanone
Adipate

(b)

شكل (٢-١١) : الانهيار اللاهوائي للمركبات العطرية : التحولات الابتدائية الاختزالية . (a) البنزينات والمركبات المرتبطة يمكن أن تختزل إلى المركبات اللاحلقية المقابلة تحت الظروف الهوائية واللاهوائية . يلاحظ أنه على العكس التحولات الابتدائية للمركبات العطرية تحت الظروف الهوائية حيث لا يشترك الأكسجين الجزيئي . (b) مسار الاختزال لانهيار البنزوات بواسطة نوع ميراكسيللا . ليست كل الوسائط موضحة يلاحظ أن الأكسجين في المسار يشتق من الماء وليس الأكسجين الجزيئي .

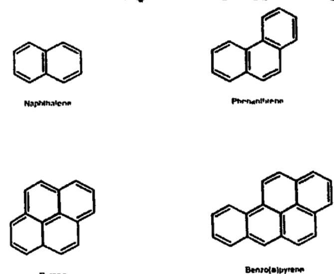


شـــكل (٢-١٢) : الانهيار اللاهوائي للمركبات العطرية : التحولات التأكسدية الابتدائية . يصاحب الأكسدة بداية خلال إضافة مجموعة الايدروكسيل المشتقة من جزيء من الماء . الأكسدة تحدث إما من خلال (a) إضافة مجموعة الايدروكسيل إلى النواة العطرية أو (b) أكسدة احلال الميثـــيل علـــى التركيب العطري . في كلا الحالتين ينتج الكحول العطري . هذا يتحول بالتبعـــية إلى الالدهيد العطري وبداية إلى الحامض العطري قبل اختزال الحلقة وتتكسر لـــتكوين المنـــتجات الأليفاتية . يلاحظ أنه في كل الحالات أن الأكسجين المضاف الى الجزيء تشتق من الماء وليس من الأكسجين الجزيئي .

المركبات العطرية عديدة الحلقية :

الايدروكربونات عديدة العطرية polyaromatic hydrocarbons :

المـــركبات العطرية عديدة الحلقات يطلق عليها كذلك الايدروكربونات عديدة الحلقات (PAH's) وكذلك المركبات العطرية متعددة النواة polynuclear aromatics وتختصر (PNA's) التي تحتوي على اثنـــان أو أكـــثر من الحلقـــات العطريـــة المندمجة . الشكل (٢-١٣) يوضـــح بعـــض المركبات الايدروكربونية PAH's الشائع وجودها في الملوثات البيئية . توجد في كميات صغيرة في المنتجات البترولية الثقيلة مثل زيوت الوقود والزيوت الخـــام كمـــا أن الايدروكربونات عديدة الحلقات تعتبر المكون الأكبر في الكريوزوت . لقد حـــدث تلوث مكثف بهذه المركبات من جراء استخدام الكريوزوت في حفظ الأخشاب . في دراســـة عن تلوث الماء الأرضي في مواقع معاملة الأخشاب أشار الباحثان Rosenfeld and Plumb, 1961 إلـــى وجـــود مركبات PAH's مثل اسينافثين والنفثالين والفينانثرين والفلورا أنثين والانثراسين فيما يزيد عن ٢٠% من المواقع المختبرة . كذلك تم الكشف عن PAH's إضـــافية مثل بنزو (الفا) انثراسين ، كريسين ، اسينافثيلين وبنزو (بيتا) فلورانثين والمـــركب بنزو (الفا) بيرين عند مواقع معالجة الخشب ولكن كانت بتكرارية تواجد أقل . تلوث الأراضي والمياه الأرضية بمركبات PAH ذات أهمية واهتمام خاص لأن العديد من هذه المركبات ما هي إلا مسرطنات معروفة أو ذات شك في إحداثها للسرطانات .



شـــكل (٢-١٣) : تـــركيب الايدروكـــربونات عديـــدة العطرية الشائعة . هذه الايدروكربونات عبارة عن مركبات تتكون من اثنين أو أكثر من الأنوية العطرية المندمجة . المركبات ذات الأربعة أو الخمـــس حلقـــات عطرية (بيرين ، بنزو "الفا" بيرين وغيرها) مركبات تقاوم بشكل تقليـــدي الانهـــيار الحيوي ولو أن هناك تقارير تشير إلى أن المزارع الميكروبية قادرة على تحويل هذه المركبات .

لقـــد اتضـــح حدوث انهيار للمركبات ذات الحلقتان العطريتان أو الثلاثة حلقات (مثل النفثالين والانثراسين والفينانثرين) بشكل عريض بواسطة البكتريا الهوائية . كما هو الحال مع الانهيار الهوائي للمركبات وحيدة الحلقة العطرية والتي نوقشت قبلاً فإن انهيار مركبات PAH يتضـــمن إدخـــال الأكسجين الجزيئي في تركيب الحلقة مع إنتاج مواد وسطية في النهاية تدخل في دورة كربس .

حساســية مركبات PAH's للانهيار الميكروبي يرتبط عكسيا بعدد الحلقات الموجودة فـــي المركب . لذلك فإن النفثالين أكثر سهولة في الانهيار عن الانثراسين أو الفينانثرين . فـــي جزئية وجد أن نقص انهيار مركبات PAH's ذات الثلاثة أو الأربعة والخمس حلقات يرجع إلى الذوبانية المنخفضة في الماء ومن ثم قلة التيسر الحيوي لهذه المركبات .

الطـــرق التقلـــيدية لعزل وزراعة الكائنات الدقيقة تعتمد على وجود مصادر الكربون الذائـــبة . بـــرغم هذه الصعوبات تمكنت الدراسات الحديثة من التأكيد على وجود البكتريا الهوائية عضوية التغذية سواء كانت في مزارع نقية أو في تجمع كبير consortia القادرة علـــى هـــدم غالبية مركبات PAH's ذات الوزن الجزيئي العالي . كمثال أشار Mueller وآخـــرون عام ١٩٨٩ أن مجتمع خليط من الميكروبات يحتوي على سبعة سلالات بكتيرية متميـــزة مورفولوجـــيا قادرة على هدم الفلورو أنثراسين والبيرين . ليس هناك شك في أن خليط مجتمع الميكروبات هام في انهيار معقد من مخاليط PAH's (مثل الكريوزوت) عند المواقـــع الملـــوثة . الجدول (٢-٦) يلخص الانهيار البكتيري لعدد من مركبات PAH's المختارة .

الانهـــيار الحـــيوي للايدروكربونات العطرية متعددة الحلقات تحت ظروف لاهوائية شـــديدة غير مؤكدة . حديثا ولو أن Mihelicic and Luthy عام ١٩٨٨ أشاروا إلى أن انهيار النفثالين يحدث تحت ظروف غير النترتة ولو أن انهيار النفثالين أو الانثراسين وجد تحـــت ظروف لاهوائية (اختزال السلفات أو الميثانوجينية) على العكس فإن النافثول الذي يحـــتوي علـــى احلال مجموعة الايدروكسيل ينهار تحت ظروف عدم النترتة أو الظروف اللاهوائية . لذلك فإن وجود احلالات الايدروكسيل قد تجعل المواد العطرية عديدة الحلقات حساسة للانهيار اللاهوائي .

جدول(٢-٦) : الانهيار الهوائي للايدروكربونات العطرية عديدة الحلقات المختارة .

Compound	No. of rings	Microorganism(s)	Reference
Naphthalene	2	*Rhodococcus sp.*	56
		Soil microorganisms	85,86,129
		Marine *pseudomonas*	123
Anthracene	3	Soil microorganisms	75
		Marine microorganisms	18
Acenaphthene	3	Soil microorganisms	129
Fluorine	3	Soil microorganisms	138
Phenanthrene	3	Estuarine enrichments	57
		Soil microorganisms	138,49
Fluoranthene	4	Soil microorganisms	129
Pyrene	4	Soil microorganisms	128,129
		Mycobacterium sp.	61
		Rhodococcus sp. UWI	127
Benzo(*a*)anthracene	4	Soil microorganisms	76,85,86
Benzo (*a*)pyrene	5	Soil microorganisms	76,82,129
		Estuarine microorganisms	113

بالإضــــافة إلى الانهيار البكتيري فإن الكائنات الدقيقة سوية النواة eukaryotic مثل الفطــريات والطحالــب معــروف عنها أنها تقوم بتحويل وانهيار مركبات PAH's تحت الظــروف الهوائية . ميكانيكية أكسدة PAH's في الفطريات والكائنات سوية النواة تختلف فــي الأساس عما هو الحال مع النظم البكتيرية حيث تتضمن تقليديا تتابع تفاعل يطلق عليه تحــول NIH shift فــي المــراحل الابتدائية من التحول . الانهيار بالفطريات لمركبات PAH's تتــراوح مــن اثنين إلى خمسة حلقات (نافثالين بنزو "الفا" بيرين) وكذلك البنزين والبنــزينات الاحلالية (مثل الفينول) ثبت حدوثه ولو أن دور الفطريات في انهيار PAH's في البيئة الطبيعية غير واضح .

مجمــوعة من الفطريات الشائعة وهي فطريات العفن الأبيض معروف عنها المقدرة الكبيــرة علــى الانهــيار الحيوي المرتبط بإنتاج الإنزيمات المشتركة في الانهيار الحيوي للجنــين . الكائــنات الحية هذه مثل phanerochaeta chrysosporiuro تنتج عائلة من الإنــزيمات تسمى لجنين بيرواكسيديزيس أو لجنينيزيس . إنتاج إنزيمات لجنينيز بواسطة فطــريات العفن الأبيض تعتمد على الحالة الغذائية للكائن والظروف الملائمة تحت ظروف محدودية المواد المغذية غير العضوية (تجميع النتروجين N staruation) . انهيار اللجنين يمثل تنوع من التمثيل الثانوي للفطريات ومن ثم تعتمد على وجود وسيط النمو الأولي مثل الجلوكوز أو السليلوز . اللجنينيزيس تحفز الانهيار الابتدائي للتراكيب العطرية في اللجنين .

اللجنــين عــبارة عن جزيء غاية في التعقيد والتباين لذلك تم فهم أن الإنزيمات التي تشــارك فــي انهــيار اللجنــين تظهر تخفيض قليل للمواد الوسيطة . بسبب وكنتيجة لهذه التخصصــية المنخفضــة فــإن إنزيمات لجنينيزيس تكون قادرة كذلك على تحفيز الأكسدة الابتدائــية للأنــوية العطــرية فــي مــركبات PAH's . لقــد أوضح الباحث ١٩٨٩ أن phanerochaete chrysosporium ذات مقــدرة علــى هدم العديد من الايدروكربونات العطرية عديدة الحلقات التي توجد في زيت الأنثراسين وفي مشتقات قار الفحم . بناء على اخــتفاء مركبات PAH's من وسط المزرعة الابتدائية تم الاستنتاج بأن انهيار ٢٢ مركب مــن PAH's مخــتلفة ترجع إلى الأنشطة التمثيلية للفطر . لقد أشار الباحث Sanglard وآخــرون ، ١٩٨٦ أن هذا الفطر قادر كذلك على معدنة البنزو (الفا) بيرين ولو أن المواد الوســيطة في هذا المسار لم تحدد بعد . لقد وجد نفس الباحث عام ١٩٩١ دليل يوضح أن الأكسدة الابتدائية للفينانثرين (وربما مركبات PAH's أخرى) لا تعتمد بشكل إجباري على وجــود إنــزيمات لجنينيــزيس فقط . لذلك تم اقتراح أن أنشطة فطريات الأكسدة الأحادية

"مونواكسجينيز" والايبوكسيد هيدروليزيس تعمل على تحفيز التكوين الابتدائي لأكاسيد أريل PAH غيـر الثابتة والتي يحدث لها عملية المشابهات المتتابعة إلى الفينولات أو يحدث لها مائية لتكوين الترانس ديهيدروديولات .

الايدروكربونات الأليفاتية الهالوجينية Halogenated aliphatic hydrocarboas

الايدروكربونات الهالوجينية تستخدم على نطاق واسع كمذيبات صناعية ومادة مانعة للتشـحيم degreasers . هـذه المركبات عبارة عن ايدروكربونات احلالية حيث يتم فيها احلال ذرة أو أكثر من الايدروجين بالهالوجين وفي الغالب يكون كلورين الشكل (٢-١٤) يوضـح بعـض مـن الايدروكربونات الهالوجينية ذات الأهمية البيئية . تلوث البيئة بهذه المـركبات يحـدث بشـكل عـريض هـذه الأيام . أظهرت الدراسات الحديثة أن مركب ترايكلوروائيلين (TCE) كمثال هو الملوث الأكثر شيوعا في الماء الأرضي .

الايدروكـربونات الهالوجينـية تنهار وتهدم تحت الظروف اللاهوائية والهوائية . في الظـروف اللاهوائـية فإن الانهيار يحدث خلال عملية يطلق عليها فد الكلورة الاختزالية reductive dechlorination . فـي هـذه العملـية يتم إزالة ذرات الهالوجين تباعا من الجـزيء ويـتم إحلالها بالايدروجين . في هذا النوع من التفاعلات فإن الايدروكربونات الهالوجينـية تسـتخدم كمستقبل للالكترون وليس كمصدر للكربون . لذلك فإن فقد الكلورة الاختزالية يمكن أن تحدث في وجود مصادر مناسبة من الكربون للنمو الميكروبي .

فقـد الهالوجينات يعتمد على القدرة الاختزالية للجزيء والتي تحدد أوليا بواسطة شدة الـرابطة الهالوجـين – الكربون . كلما زادت شدة الرابطة كلما قل إزالة الهالوجين . شدة الـرابطة تعـتمد علـى كلا نوع وعدد ذرات الهالوجين الموجودة ودرجة تشبع الجزيء الهالوجينـي . بـوجه عـام وجـد أن احلالات البرومين والأيودين التي فيها شدة رابطة منخفضـة عـن الكلورين يسهل إزالتها . روابط الفلورين – كربون لها شدة رابطة عالية ومـن ثم يصعب إزالتها بالمقارنة بذرة الكلورين . كلما نقصت درجة تشبع الجزيء كلما زادت شـدة الرابطة . لذلك فإن المركبات المشبعة (الكانات) تكون في العادة أكثر حساسية لفقد الهالوجينية الاختزالية عما هو الحال مع المركبات غير المشبعة (الكينات والكاينات) .

Tetrachloroethene
(PCE)

Trichloroethene
(TCE)

Cis-1, 2 dichloroethene
(cis-DCE)

trans-1, 2 dichloroethene
(trans-DCE)

Vinyl Chloride
(VC)

1, 1, 1 Trichloroethane
(TCA)

1,2-Dichloroethane
(1,2-DCA)

1, 1, 2 Trichloroethane
(1,1,2 TCA)

Carbon Tetrachloride
(CT)

Chloroform
(CF)

Methylene Chloride

شكل (٢-١٤) : الايدروكربونات الكلورينية . لقد استخدمت هذه المركبات على نطاق واسع كمذيبات صناعية

حتى أوائل الثمانينيات لم يكن يعتقد بحدوث انهيار حيوي للاثينات المكلورة مثل بيركلوروواثيلين (PCE) والترايكلوروواثيلين (TCE) . لقد كان Bouwer وآخرون (١٩٨١) وكذلك Bouwer and McCarty (١٩٨٣) من أوائل الباحثون الذين أشاروا إلى أن التحولات الحيوية لهذه المركبات لا تحدث فقط ولكنها تحدث بمعدل أسرع عما يحدث مع التحولات اللاحيوية . لقد أشاروا إلى أن مجموع الميكروبات يزداد غنى تحت ظروف تواجد الميثان مع الخلات كمصدر للكربون حيث يقوم بتحويل الكربون ١ ، ٢ للكربون الهالوجيني (TCE ورابع كلوريد الكربون و TCA-١،١،١) إلى ثاني أكسيد الكربون والميثان رابع كلوريد الكربون فقط هو الذي يتحول باستخدام المقويات التي تعمل تحت ظروف فقد النترتة . فقد الكلورة الاختزالية التي تعال حيوياً اقترحت كواحدة من الميكانيكيات المسئولة عن هذه التحولات ولو أن المسار الحقيقي للتحول مازال غير واضحاً . منذ هذه الملاحظات الابتدائية أجريت دراسات عديدة التي أكدت مقدرة الميكروبات اللاهوائية على تحويل الكربونات الهالوجينية على ذرتي الكربون ١ ، ٢ . الجدول (٢-٧) يلخص هذه المركبات .

في البداية كان يعتقد أن تحول وانهيار المركبات الأليفاتية الهالوجينية ذات محدودية للكائنات اللاهوائية . حديثا تأكد أن مجاميع عديدة من الكائنات الدقيقة تقوم بهدم المركبات الأليفاتية الكلورينية هوائيا خاصة TCE. لقد أشار Wilson and Wilson (١٩٨٥) إلى انهيار المركبات الأليفاتية الكلورينية في الأراضي المعرضة إلى الميثان أو الغاز الطبيعي. بسبب أن التعرض المسبق للعينات إلى الميثان تنشط الانهيار فقد قاموا بالاستنتاج بأن مجموعة خاصة من الكائنات الدقيقة الهوائية مثل مغذيات الميثان methanotrophs هي المسئولة عن هذه العملية . لقد تمكن الباحث Little وآخرون (١٩٨٨) بعزل البكتريا المؤكسدة للميثان التي تهدم TCE في المزارع النقية . بالإضافة إلى البكتريا المؤكسدة للميثان قام Nelson وآخرون (٨٧ ، ٨٨ ، ١٩٨٩) بعزل سلالة بسيدوموناس (G-4) التي تقوم بهدم TCE في وجود المركبات العطرية مثل الفينول . في النهاية قام Vannelli وآخرون (١٩٩٠) بعزل البكتريا المؤكسدة للأمونيا Nitrosomonas europaen التي تستطيع هدم المركبات الأليفاتية الكلورينية . بوجه عام فإن الحساسية للانهيار وجدت ترتبط عكسيا مع عدد ذرات الكلوريد على الجزيء . على خلاف النظم اللاهوائية فإن كلوريد الفينيل وجدت أكثر حساسية للانهيار أو الهدم الهوائي بينما كان مركب تتراكلوروواثيلين (PCE) أكثر مقاومة .

جدول (٢-٧) : الانهيار اللاهوائي لبعض الكربونات الهالوجينية الأليفاتية .

Compound	Microorganisms	Reference
Chloroform	Methanogenic enrichment	124
Carbon tetrachloride	Methanogenic enrichment	23,26
	Methanobacterium sp.	39
	Desulfobacterium sp.	39
	Clostridium sp.	45
	Denitrifying enrichment	104
	Pseudomonas (denitrifying)	36
1.2-Dichloroethane (DCA)	Anaerobic consortia	23.24
Dichloromethane (DCM)	Anaerobic consortia	64
	Acetogenic consortia	44
Freons	Denitrifying enrichment	111
1.1.1-Trichloroethane (TCA)	Denitrifying enrichment	111
	Sulfate-reducing enrichment	68
	Methanogenic enrichment	68
	Clostridium sp	45
Trichloroethylene (TCE)	Anerobic consortia	69
		17
Tetrachloroethylene (PCE)	Methanogenic enrichment	23
		96
		126
Vinyl chloride (VC)	Anaerobic consortia	16

فهم مسارات التمثيل التي تشترك في الهدم الهوائي للمركبات الكلورينية الأليفاتية غير كاملا . الهدم الهوائي للمركبات الكلورينية الأليفاتية تتضمن أكسدة ابتدائية للجزيء . كمثال فإنه تحت الظروف الهوائية فإن مركب TCE يتأكسد إلى الايبوكسيد قبل الكلورة . يفترض أن هذه الأكسدة تعال بواسطة إنزيمات المونو والداي أوكسيجينيز . هذه هي نفس إنزيمات الاكسـجينيز التـي تشترك في هدم الايدروكربونات الأليفاتية والعطرية بواسطة الكائنات الدقـيقة . وجـود الوسيط التمثيلي (ميثان ، تولوين / فينول أو الأمونيا) ضروري لحدوث الهـدم . لـذلك فـإن الهـدم الهوائـي للالكانات الكلورينية يبدو أنه يتضمن تمثيل مرافق cometabolism للالكانات الكلورينية وهو نتيجة التخصصية المنخفضة لإنزيمات المونو والداي اكسجينيز .

المركبات العطرية الهالوجينية Halogenated aromatic compounds

المـركبات العطرية الهالوجينية تمثل مجموعة ضخمة من الكيميائيات العضوية ذات التراكيب المرتبطة بالبنزين وجزيئات البنزين الاحلالية مثل التولوين والفيـنول . الجدول (٢-٨) يلخـص معظـم المجاميع الهامة بيئياً للمركبات العطرية الهالوجينية . بسبب تنوع هذه المجموعة من المركبات فإن تجميع الدراسات المرجعية عن الكائنات الدقيقة ومسارات التمثيل التي تتضمنها عملية الهدم الغير ممكنة .

انهـيار المركبات العطرية الهالوجينية يحدث خلال العديد من المسارات التي ذكرت مـع المـركبات العطرية غير الهالوجينية ، الكلوروبنزينات كمثال تتحول في البداية إلى مشـتق الكلوروكاتـيكول . الأنوية العطرية تتكسر عندئذ متبوعة بفقد الكلورة في منتجات كسـر الحلقة . في بعض الحالات فإنه قد يحدث فقد كلورة لأحماض الكلوروبنزويك حتى قـبل أو بعـد انقسام الحلقة . المركبات عديدة العطرية الهالوجينية مثل البيفينيل المكلورة تنهار بواسطة كسر الحلقة غير الاحلالية متبوعاً بواسطة انهيار الكلوروبنزوات الناتجة .

ولـو أنـه تـم عـزل مـزارع نقـية من البكتريا ذات مقدرة على هدم العديد من الايدروكـربونات العطرية الهالوجينية فإن الانهيار يحدث نتيجة لمجموع الكائنات الدقيقة . كمـثال وجد Sylvestre وآخرون (١٩٨٥) أن معدنة ٤-كلوروبيفينيل تعتمد على تداخل مجموعـتان مـن البكتـريا . المجمـوعة الأولى تقوم بتحويل ٤-كلوروبيفينيل إلى ٤-كلوروبنزوات بينما تقوم الثانية بمعدنة ٤-كلوروبنزوات إلى ثاني أكسيد الكربون .

الحساسـية للهـدم مع جميع الايدروكربونات العطرية الهالوجينية تعتمد على طبيعة احـلال الهالوجـين وعـدد الاحـلالات ومواضع الاحلالات (تخصص فراغي stereo specificity) . لقـد وجد أن مركبات الايدروكربونات الأليفاتية الهالوجينية التي تحتوي

علـــى احلالات البرومين أو الايودين أكثر حساسية للانهيار عن تلك التي تحتوي احلالات الكلــوريد وهذه بدورها أكثر حساسية عن الجزيئات التي تحتوي على احلالات الفلورين . الحساسـية للانهـيار تتـناقص فـي العـادة كلما زادت عدد الاحلالات حيث أتضح أن البنتاكلورفينول وجد حساساً للانهيار الهوائي . في النهاية وحيث أن إنزيمات الديوكسيجين التـي تشترك في كسر الحلقة تتطلب وجود اثنين من ذرات الكربون التي تحمل مجموعة ايدروكسيل (لانقسام الأورثو وهو الميكانيكية السائدة) فإن الكيمياء الفراغية للمركب سوف تلعب دوراً رئيسياً في تحديد حساسيته للانهيار . أي احلال يؤدي إلى سد المواضع النشطة لانقسام الحلقة سوف ينفصل من حساسية المركب للكسر .

الانهـيار اللاهوائـي للمـركبات العطـرية الكلورينـية مـثل الكلوروبنـزينات والكلوروفينولات و PCB's يحدث في مجال واسع من البيئات . كما هو الحال مع الانهيار اللاهوائـي للايدروكـربونات الأليفاتـية الهالوجينية فإن الانهيار يحدث بوجه عام خلال تفـاعلات فقـد الكلـورة الاختـزالية وقـد وجد أن المركبات ذات الاحلالات العالية تفقد الهالوجينـية بشـكل أسـهل عن المركبات وحيدة الهالوجينية . PCB's وهو خلائط من الأقـران congeners وليست مركبات نقية أظهر دليل عن فقد الكلورة الاختزالية خاصة مع الأقران ذات الاحلالات العالية مما يؤدي إلى إغناء الأقران المحتوية على عدد منخفض مـن الكلـورين . وضع ذرات الهالوجين على الجزيء ذات تأثيرات واضحة على انهيار المركب . لقد وجد أن فقد الكلورة الاختزالية تحدث بشكل أفضل عند المواضع أورثو وبارا فـي مـركب PCP . بينما فقد الكلورة في الموضع ميتا أقل تكرارية في الحدوث . على العكـس فـإن كلوريات الموضع ميتا فقط هي التي تزال من الكلوروبنزوات. من الناحية التقلـيدية فـإن الانهـيار ما هو إلا نتيجة لأنشطة مجموع الكائنات الدقيقة عنه مع السلالة الفردية . كمثال لقد ناقش Teidje وآخرون (١٩٨٧) مجموع الميكروبات اللاهوائية من ٩ مجاميع والتي حدث لها إنماء في الحمأة حيث قامت بهدم ٣-كلوروبنزوات إلى ثاني أكسيد الكربون والميثان .

غالبـية الدراسات التي أجريت على الانهيار اللاهوائي للمركبات العطرية استخدمت المـزارع الغنية بالميثان . في الوقت الحالي فإن المعلومات الخاصة بانهيار هذه المركبات تحت ظروف اختزال السلفات مازالت محدودة .

جدول (٢-٨) : المركبات العطرية الهالوجينية .

Class	Example	Sources
Chlorobenzoic acids	2.3.6-Trichlorobenzoic acid	Degradative products of polychlorinated biphenyls; herbcides, plant growth regulators
Chlorobenzenes	Chlorobenzene Pentachloronitrobenzene	Industrial solvents, diluents for PCB's paint solvents, by-products of textile dyeing fungicides
Chloropehnols	2.3.4.6-tetrachlorophenol Pentachlorophenol (PCP)	Antifungal agents, wood preservatives, degradation products of chlorophenoxy herbicides
Chlorophenoxy and chlorophenyl herbicides	2.4-D 2.4.5-T	Herbicides
Phenylamide herbicides	Phenyl ureas	Herbicides
Chlorinated biphenyls	PCB's Aroclors	Dielectric fluids in capacitors and turbunes, and hydraulic systems; fire retardants; plasticizers
Chlorinated dioxins and furans	2.3.7.8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD)	By-products during the manufacturing of chemicals; pyrolysis of chlorophenol salts, heat exchange fluids, and hydraulic fluids; pyrolysis of PCB's and polychlorinated diphenyl thers

لقد أشار Haggblom and Young, 1990 أن خمسة من مركبات الكلوروفينولات (٢-كلوروفيـنول ، ٣-كلوروفيـنول ، ٤-كلوروفيـنول ، ٢,٤-كلوروفيـنول ، ٢,٦-كلوروفيـنول) تتاهـر تحـت ظروف اختزال السلفات . لا توجد حواجز ديناميكا حرارية لانهيار الايدروكربونات العطرية المكلورة بواسطة الكائنات المختزلة للسلفات .

REFERENCES

Aelion, C.M., C.M. Swindoll, and F.K. Pfaender. 1987. Adaptation to and biodegradation of xenobiotic compounds by microbial communities from a pristine aquifer. Apl. Environ. Microbiol. 53: 2212-2217.

Alexander, M. 1971. Microbial Ecology. John Wiley and Sons, New York.

Atlas, R.M. 1984. Petroleum Micrfobiology. Macmillan Publishing Company, Inc., New York.

Atlas, R.M., and R. Bartha. 1972. Degrdation and mineralization of petroleum in seawater: Limitation by nitrogen and phosphorous. Biotechnol. Bioeng. 14: 308-318.

Baker, K.H., and D.S. Herson. 1990. In situ bioremediation of contaminated aquifers and subsurface soils. Geomicrobiol. J. 8: 133-146.

Barrio-Lage, G.A., F.Z. Parsons, R.M. Narbaitz. and P.A. Lorenzo. 1990. Enhanced anaerobic biodegradation of vinyl chloride in ground water. Environ. Toxicol. Chem. 9: 403-415.

Bouwer, E.J., and J.P. Wright. 1988. Transformation of trace halogenated aliphatics in anoxic biofilm columns. J. Contaminant Hydrol. 2: 155-169.

Brock. T.D., and M.T. Madigan. 1991. Biology of Microorganisms. 6^{th} ed. Prentice-Hall. Englewood Cliffs. N.J.

Bumpus. J.S. 1989. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by Phanerochaete chrysosporium. Appl. Environ. Microbial. 55: 154-158.

Chakrabarty, A.M. 1982. Biodegradation and Detoxification of Environmental Pollutants. CRC Prfess, Inc., Boca Raton, Fla.

Colberg, P.J.S. 1990. Role of sulfate in microbial transformation of environmental contaminants: Chlorinated aromatic compounds. Geomicrobiol. J. 8: 147-165.

Criddle, C.S., J.T. Dewitt, D. Grbic-Galic, and P.L. McCarty. 1990. Transformation of carbon tetrachloride by Pseudomonas sp. strain KC under denitrifying conditions. Appl. Environ. Microbial. 56: 3240-3246.

Dagley, S. 1984. Introduction, in Microbial Degradation of Organic Compounds, D.J. Gibson (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 1-11.

Dibble, J.T., and R. Bartha. 1979. Effect of environmental parameters on the biodegradation of oil sludge. Appl. Environ. Microbial. 37: 729-739.

Ervans, P.J., D.T. Mang, and L.Y. Young. 1991. Degradation of toluene and m-xylene and transformation of o-xylene by denitrifying enrichment cultures. Appl. Environ. Microbial. 57: 450-454.

Fogel, M.M., A.R. Taddeo, and S. Fogel. 1986. Biodegradation of chlorinated ehtanes by a methane-utilizing mixed culture. Appl. Environ. Microbial. 51: 720-724.

Foster, T.J. 1983. Ploasmid determined resistance to antimicrobial drugs and toxic ions in bacteria. Microbiol. Rev. 47: 361-409.

Gibson, D./T.. (ed.). 1984. Microbial Degradation of Oerganic Compounds. Marcel Dekker, Inc., New York.

Gibson, D.T.. 1988. Microbial Metabolism of Aromatic Hydrocarbons and the Carbon Cycle, in Microbial Metabolism and the Carbon Cycle. S.R. Hagedron, R.S. Hanson, and D.A. Kunz (eds.). Harwood Academic Publisher, Chur, Switzerland, pp. 33-58.

Gilmour, C.D., E.A. Henry, and R. Mitchell. 1992. Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. Environ. Sci. technol. 26: 2281-2287.

Grund, E., B. Denecke, and R. Eichenlaub. 1992. Naphthalene degradation via salicylate and gentisate by Rhodococcus sp. strain B4. Appl. Environ. Microbial. 58: 1874-1877.

Guerin, W.F. 1989.Phenanthrene degradation by estuarine surface microlayer and bulk water microbial populations. Microbial ecol. 17: 89-104.

Haggblom, M.M., and L.Y. Young. 1990. Chlorophenol degradation coupled to sulfate reduction. Appl. Environ. Microbial. 56: 3255-3260.

Healy, J.B., Jr., and L.Y. Young. 1978. Catechol and phenol degradation by a methanogenic population of bacteria. Appl. Environ. Microiol. 35: 216-218.

Henson, J.M., M.V. Yates, J.W. Cochran, and D.L. Shackleford. 1988. Microbial removal of halogenated methanes, ewthanes, and ethylenes in an aerobic soil exposed to methane. FEMS Microbial. Ecol. 53: 193-201.

King. G.M. 1988. Dehalogenation in marine sediments containing natural sources of halophenols. Appl. Environ. Microbial. 54: 3079-3085.

Klecka, G.M., S.J. Gonsior, and D.A. Markham. 1990. biological transformations of 1.1.1-trichloroethane in subsurface soils and ground water, environ. Toxicol. Chem.. 9: 1437-1451.

Kleopfer, R.D., D.M. Easley, B.B. Haas, Jr., T.G. Deihl, D.E. Jackson, and C.J. Wurrey. 1985. Anaerobic degradation of trichloroethylene in soil. Environ. Sci. technol. 19: 277-280.

Lee. M.D., J.M. Thomas. R.C. Borden, P.B Bedient, C.H. Ward, and J. T. Wilson. 1988. Biorestoration of aquifers contaminated with organic compounds. CRC Crit. Rev. environ. Control 18:29-89.

Leisinger, Th., A.M. Cook. R. Hutter, and J. Nuesch. 1981. Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds. Academic Press, London.

Lovely, D.R., and E.J.P. Phillips. 1992. Bioremediation of uranium contamination with enzymatic uranium reduction. Environ. Sci. technol. 26: 2228-2234.

Merkel, G.J., S.S. Stapleton, and J.J. Pewrry. 1978. Isolation and peptidoglycan of gram-negative hydrocarbon-utilizing thermophilic bacteria. J. gen. microbial. 109: 141-148.

Miller, R.M., G.M. Singer, J.D. Rosen, and R.Bartha. 1988. Photoolysis primes biodegradation of benzo[a]pyrene. Appl. Environ. Microbial. 54: 1724-1730.

Mueller, J.G., P.J. Chgapman, and P.H. Pritchard. 1989. Action of a fluoranthene-utilizing bacterial community on polycyclic aromatic hydrocarbon components of creosote. Appl. Environ. Microbial. 55: 3085-3090.

Mueller, J.G., S.E. Lantz, B.O. Blattmann, and P.J. Chapman. 1991. Bench-scale evaluation of alternative biological treatment processes for the remediation of pentachlorophenol- and creosote-contaminated materials: Slurry-phase bioremediation. Environ. Sci. technol. 25: 1055-1061.

Nelson, M.J.K., S.O. Montgomery, E.J. O'Neill, and P.H. Pritchard 1986. Aerobic metabolism of trichloroethylene by a bacterial isolate. Appl. Environ. Microbial. 52: 383-384.

Nyer, E.K., and G.J. Skladany. 1989. Relating the physical and chemical properties of petroleum hydrocarbons to soil and aquifer remediation. Ground Water Monit. Rev. Winter: 54-60.

Oren, A. 1988. The Microbial Ecology of the Dead Sea, in Advances in Microbial Ecology, vol. 10, K C. Marshall (ed.). Plenum Press. New York. pp. 193-229.

Park, K.S., R.C. Sims, R.R. Dupont, W.J. Doucette, and J.E. Matthews. 1990. Fate of PAH compounds in two soil types: Influence of volatilization, abiotic loss and biological activity. Environ. Toxicol. Chem.. 9: 187-195.

Phillips, S.J., D.S. Dalgarn, and S.K. Young. 1989. Recombinant DNA in wastewaqter: pBR 322 degradation kinetics. J. Water Polut. Control Fed. 61: 1588-1595.

Prescott, L.M., J.P. Harley, and D.A. Klein. 1990. Microbiology. Wm. C. Brown and Company, Inc., Dubuque, Iowa.

Reusch, W.H. 1977. An Introduction to Organic Chemistry. Holden-Day, Inc., San Francisco.

Riser-Roberts, E. 1992. Bioremediation of Petroleum Contaminated Sites. CRC Press, Inc., Boca Raton, Fla.

Rosenfeld, J.K., and R.H. Plumb, Jr. 1991. Groudwater contamination at wood treatment facilities. Ground Water Monit. Rev. Winter: 133-140.

Sanglard, D., M.S.A. Leisola, and A. Fiechter. 1986. Role of extracellular ligninases in biodegradation of benzo[a]pyrene by Phaenrochaete chrysosporium. Enzyme microb. Technol. 8: 209-212.

Schmidt, S.K., K.M. Scow, and M. Alexander. 1987. Kinetics of p-nitrophenol mineralization by a Pseudomonas sp.: Effects of second substrates. Appl. Environ. Microbial. 53: 2617-2623.

Spain, J.C., P.H. Pritchard, and A.W. Bourquin. 1980. Effects of adaptation on biodegradation rates in sediment / water cores from estuarine and freshwater environments. Appl. Environ. Microbial. 40: 726-734.

Stanier, R.Y., J.L. Ingraham, M.L. Wheelis, and P.R. Painter. 1986. The Microbial World, 5th ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.

Teidje, J.M., S.A. Boyd, and B.Z. Fathepure. 1987. Anaerobic degradation of chlorinated aromatic hydrocarbons. Dev. Ind. Microbial.l 27: 117-127.

Valdes-Garcia, E., E. Cozar, R. Rotger, J. Lalucat, and J. Ursing. 1988. New naphthalene-degrading marine Pseudomonas astrains. Appl. Environ. Microbial. 54: 2478-2485.

Vogel, T.M., and P.L. McCarty. 1985. Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride, and carbon dioxide under methanogenic conditions. Appl. Environ. Microbial. 49: 1080-1083.

Walter, B., and K. Ballschmiter. 1991. Biohalogenation as a source of halogenated anisoles in air. Chemosphere 22: 557-567.

Wilson, J.T,m H, F, McNabb, J.W. Cochran, T.H. Wang, M.B. Tomson, and P.B. Bedient. 1985. Influence of microbial adaptation on the fate of organic pollutants in ground water. Environ. Toxicol. Chem.. 4: 721-726.

Wilson, J.T., and B.H. Wilson. 1985. Biotransformation of trichloroethylene in soil. Appl. Environ. Microbial. 49: 242-243.

Yong, R.N., L.P. Tousignant, R. Leduc, and E.C.S. Chan. 1991. Disappearance of PAHs in a Contamianted Soil from Mascouche, Quebec, in In Situ Bioreclamation: Applications and Incestigations for Hydrocarbon and Contaminated Site Remediation, R.E. Hinchee and R.F. Olfenbuttel (eds.). Butterworth-Heinemann, Boston, pp. 377-395.

ZoBell, C.E., and J. Agosti. 1972. Bacterial oxidation of mineral oil at subzero Celsius, in Abstracts 72nd Annual Meeting of the American Society for Microbiology, Abstract E11.

الباب الثالث

فقد السمية وتنشيط المبيدات والكيميائيات الأخرى بواسطة الكائنات الدقيقة

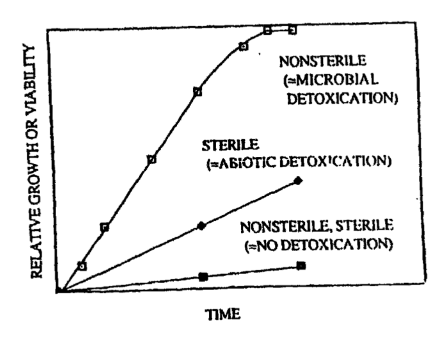
أولاً : فقد سمية المبيدات :

الــدور الأكثر أهمية للكائنات الدقيقة في تحول الملوثات يتمثل في مقدرتها على فقد السمية detoxication . فقد السمية والتي يطلق عليها أحيانا detoxification تشير إلى التغيــر فــي الجــزيء الذي يجعله أقل ضررا لواحد أو أكثر من الأنواع الحساسة . هذه الأنــواع الحساسة قد تكون الإنسان أو الحيوانات أو النباتات والكائنات الدقيقة الأخرى أو المجموع الفاقد للسمية نفسه . لقد جرى اهتمام خاص عن فقد السمية التي تجعل المركبات أقــل ضــررا على الإنسان ولكن توافرت معلومات أساسية كذلك عن تفاعلات فقد السمية التي تغير من السمية على الحيوانات والنباتات . في دراسات التلوث البيئي تلقت اتجاهات فقد السمية التي تخفض من الضرر على الكائنات الدقيقة اهتمام أقل .

فقــد الســمية يــؤدي إلــى فقــد النشــاط inactivation مع تحول المادة النشطة توكســيكولوجيا إلى منتج غير فعال . بسبب أن النشاط التوكسيكولوجي يرتبط بالعديد من الصــفات الكيميائــية والاحــلالات وكيفية إحداث الفعل فإن فقد السمية على نفس المنوال يشمل حزمة كبيرة من أنواع التفاعلات المختلفة .

الطريق البسيط لعرض وتوضيح فقد السمية يتمثل في قياس تأثير العينات البيئية على السلوك والنمو أو حيوية الأنواع الحساسة . هذا لا يكون مقبولاً عندما يكون الإنسان محل شــك ولكــنها طــريقة شــائعة عندما يكون في الاهتمام تحطيم المركبات التي تؤثر على النــباتات أو الحــيوانات الدنيئة . كمثال البذور التي تدخل إلى التربة المحتوية على مبيد حشــائش أو سم نباتي phytotoxin (Hill وآخرون – ١٩٥٥) أو الحشرات التي تضاف للتــربة المحــتوية على مبيد حشري (Thompson, 1973) سوف لن تنمو وفي الغالب تموت . ولو أن فقد السمية يحدث إلا أن البذور أو الحشرات التي تصل إلى التربة المعدلة تــباعا علــى فتــرات متأخــرة سوف تنمو ولكن ببطيء أو تتطور طبيعيا . إذا أجريت الاختبارات مع عينات بيئية متطابقة تختلف فقط في أنها معقمة فإن الاختفاء السريع للتأثير الضار في العينات غير العقيمة سوف تظهر أن فقد السمية ينتج من النشاط الحيوي (الشكل ٣-١) . التحلــيل الحــيوي مفــيد بــوجه خاص لأنه يعكس فقد النشاط الحيوي للمركب

الكيميائـــي ولكـــنها فـــي حالات كثيرة يتم احلالها بالتحليل الكيميائي موضحاً فقد المركب الأصلي أو تكوين المنتجات .

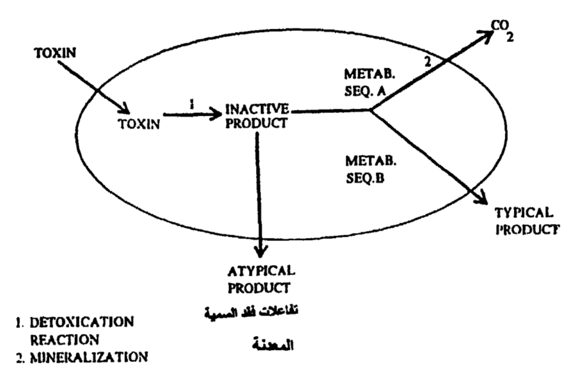


شـــكل (٣-١) : التقيـــيم الحيوي لتحطيم السم في العينة البيئية بواسطة الكائنات الدقيقة أو بواسطة الميكانيكية اللاحيوية .

فقـــد الســـمية ميزة للكائنات الدقيقة التي تقوم بإجراء التحول إذا كان تركيز المركب الكيميائـــي فـــي المدى الذي يخفض هذه الأنواع . إذا كان التفاعل هو الخطوة الأولى في العملـــية التي بواسطتها يستخدم الكائن الجزيء كمصدر للكربون فإن التفاعل يكون مفيدا كذلك ليس لأنه يفقد المركب نشاطه ولكن في مساعدته الخلية على اكتساب الكربون . مع العديـــد مـــن تفاعلات فقد السمية بالميكروبات تتضمن مواد سامة على الإنسان والنباتات والحيوانات ولا تقدم فائدة غذائية للكائنات الحية ولو أن التحولات هامة في الصحة العامة والزراعة والمجتمعات الحيوية الطبيعية ولكن ليس للكائنات الدقيقة المسئولة عن التحول .

الخطـــوة الإنـــزيمية أو التتابع الذي يؤدي إلى تحول الجزيء الفعال إلى منتج غير ضار والذي يحدث عادة داخل الخلية . المركب قد يأخذ واحد من المسارات الثلاثة الآتية : أ- قـــد يـــتم إخراجه ، ب- بعد واحدة أو أكثر من الخطوات الإنزيمية الإضافية فإنه قد

يتغيـــر إلـــى مـــركب يـــدخل في مسارات التمثيل العادية داخل الخلية وفي النهاية يخرج الكـــربون علـــى صورة عادم عضوي ، ج- قد يتحور المركب إلى جزيء جديد يصبح معرضـــا لهـــذه التفاعلات العادية والمتتابعة وفي النهاية ينفرد ويتحرر على صورة ثاني أكسيد الكربون (الشكل ٣-٢) .



شكل (٣-٢) : مصير الكيميائيات التي حدث لها فقد سمية

المنـــتج فـــي الحالة الأولى يشابه التوكسين من حيث التركيب ولكنه غير ضار عند التركيز السائد . المصير الأخير هو المعدنة حيث ان معدنة المثبطات ما هي إلا عملية فقد سمية ولكن الخطوة الفعلية لفقد السمية تحدث في خطوة مبكرة في تتابعات التمثيل الهدمي Catabolic الـــذي ينـــتج فـــي الـــنهاية ثانـــي اكسيد الكربون . عمليات التمثيل المرافق Cometabolic في الغالب فقد سمية ولكن منتجات التحول تكون مشابهة تركيبيا للوسيط الأصلي .

عمليات عديدة قد تؤدي إلى فقد السمية . هذه العمليات تمثل الخطوة الأولى فقط في الشكل (٣-٢) . هذه تشمل : أ- التحلل المائي ، ب- الهيدروكسلة ، ج- فقد الهالوجين ، د- فقد المثللة أو غيرها من فقد الألكلة ، هـ- المثللة ، و- اختزال النيترو ، س- فقد الأمين ، ص- كسر الاثير ، ع- تحول النتريل إلى أميد ، غ- الاقتران .

أ- التحلل المائي Hydrolysis : كسر الرابطة بواسطة إضافة الماء هي وسيلة شائعة بواسطتها تتمكن الكائنات الدقيقة بفقد نشاط السموم . هذه التفاعلات قد تتضمن تحلل مائي بسيط لرابطة الإستر كما في حالة المبيد الحشري ملاثيون بواسطة الكربوكسي استريز (Walker and Oes, 1983) .

$$RC(=O)OR' + H_2O \rightarrow RC(=O)OH + HOR'$$

هذا التحلل المائي للملاثيون يتأثر ميكروبيولوجيا (Paris وآخرون – ١٩٧٥) . هذه التفاعلات قد تشمل كسر تحليلي مائيا للأينيليدات بواسطة الأميديز .

$$RNHC(=O)CH_2R' + H_2O \rightarrow RNH_2 + HOC(=O)CH_2R'$$

لقد تم وصف نواتج تحلل مائي غير فعالة قبلا .

ب- الهيدروكسلة Hydroxylation : إضافة مجموعة الايدوركسيل لجزيء عطري أو أليفاتي يجعله أقل ضررا في الغالب . لذلك فإن الاحلال البسيط للايدروجين بواسطة مجموعة الايدوركسيل تفقد المبيد الفطري MBC نشاطه (Davidse, 1976) .

RH → ROH

هيدروكسلة الحلقة في مبيد ٢,٤-د تحول المبيد الأصلي إلى منتج غير سام (Owen, 1989) . الكائنات الدقيقة تقوم بعمل فقد السمية عندما تقوم بهيدروكسلة الحلقة في الوضع ٤ وهي العملية التي تؤدي إلى هجرة الكلورين لإعطاء ٢,٥-دايكلورو-٤-هيدروكسي فينوكسي أسيتيك آسيد (Flaulkner and Woodcock, 1964) .

ج- فقــد الهالوجينـــية Dehalogenation : العديد من المبيدات والعوادم الصناعية الخطــرة تحــتوي كلورين أو غيره من الهالوجينات وأن تحويل أو إزالة الهالوجين يحول الســم فــي الغالــب إلـــى منتج غير ضـار . الإنزيمات التي تقوم بهذا العمل يطلق عليها ديهالوجينيــزيس dehalogenases . فقــد الهالوجينـــية هــذه يتضمن احلال الهالوجين بالايدروجين (فقد هالوجينية اختزالي) .

RCL → RH

أو بواسطة OH (فقد الهالوجينية بسبب التحلل المائي) .

RCL → ROH

أو قد تؤدي إلى إزالة الهالوجين والايدروجين المجاور (فقد الايدروجين والهالوجين) .

RCH2CHCIR ' → RCH = CHR '

يــنطلق الهالوجين في هذه التفاعلات على صورة كلوريد غير عضوي أو كلوريد أو بروميد أو أيوديد . ثلاثة مسارات لفقد الهالوجين في المبيدات موضحة في الشكل (٣-٣) . ديهيدروكلورينيــز الذي يعمل على الددت يحوله إلى ناتج غير سام . على نفس المنوال يؤدي التحول الميكروبي لمبيد اللندين إلى مركب غير سام ونفس الشيء مع مبيد الحشائش والايون حيث يتحول إلى حامض بيروفيك . انقسام بعض روابط الكربون – هالوجين في غايــة الإثارة بسبب شدة الروابط . شدة الرابطة الكيميائية تتمثل في كمية الطاقة المطلوبة لكسر الرابطة : C – F + طاقة → C' + 'F . كسر الرابطة C – F كمثال يتطلب طاقة كبيــرة لأن طاقــة الــرابطة بــين الكربون والفلورين حوالي ١١٦ كيلو كالوري / مول . (Speier, 1964)

$$\text{DDT} \rightarrow \text{DDE}$$

$$\text{LINDANE} \rightarrow \text{2,3,4,5,6,-PENTACHLORO-1-CYCLOHEXENE}$$

$$CH_3CCl_2COOH \text{ (DALAPON)} \rightarrow CH_3COCOOH \text{ (PYRUVIC ACID)}$$

شكل (٣-٣) : فقد الهالوجينات التي تمثل فقد السمية

فقد المثللة أو فقد الألكلة Demethylation or other dealkylations : العديد من المبـــيدات تحتوي احلالات ميثيل أو الكيل أخرى . هذه قد ترتبط بالنتروجين أو الأكسجين (احـــلال نتروجين -N أو الكيل – أكسجين) . فقد الالكلة النتروجينية أو الأكسجينية تحفز بواســـطة الكائــنات الدقـــيقة تؤدي تكراريا إلى فقد النشاط الإبادي ضد الأفات . عدد من مبـــيدات الحشائش التي ترتبط تركيبيا للفينيل يوريا تصبح أقل فاعلية عندما تقوم الكائنات الدقـــيقة بفقـــد مـــثللة النتـــروجينية للجـــزيئات كما في حالة تحول الديوررن إلى مشتق مونوميثـــيل (الشكل ٣-٤) . الإزالة المتتابعـــة لمجموعة ن-ميثيل الثانية تجعل الجزيء غيـــر سام بشكل كامل (Jensen, 1982 ، Elli and Camper, 1982 ، Hathaway, 1986) . نفـــس التفاعلات تؤدي إلى فقد السمية عندما تحدث فقد الكلة لمبيد الحشائش -S

تـــرايازين مثل الاترازين حيث يفقد ن-اثيل أو مجاميع ن-أيزوبروبيل (Jensen, 1982) وهو التفاعل الذي يحدث في التربة ويفترض أن يكون بسبب الفعل الميكروبي . فقد المثللة الأكســـجينية الميكـــروبية للكلوروينب تؤدي إلى الحصول على ناتج غير سام وهو ٢،٥-دايكلورو-٤-هيدروكسي فينول (الشكل ٣-٤) .

DIURON

CHLORONEB

شكل (٣-٤) : فقد الألكلة التي تفقد سمية المبيدات

المـــثللة Methylation : الـــتفاعل العكسي - إضافة مجموعة ميثيل- قد تفقد نشاط الفينولات السامة . لذلك فإن البنتا والتتراكلوروفينولات عبارة عن مبيدات فطرية والأولى استخدمت على نطاق واسع بوجه خاص وهذه يمكن أن تفقد سميها ميكروبيولوجيا بواسطة إضافة مجموعة مثيل في تفاعل يمثل مثللة تأكسدية (Gserjesi, 1972) .

$$ROH \rightarrow ROCH_3$$

اختــزال النيتــرو Nitro reduction : مــركبات النيتــرو ضارة للعديد من أنواع الكائــنات الحية الراقية والدنيئة . هذه قد تظل أقل سمية بواسطة اختزال مجموعة النيترو إلى مجموعة الأمينو .

$$RNO_2 \rightarrow RNH_2$$

هــذه الاختــزالات قد تؤدي إلى فقد أو تحجيم التأثيرات الضارة حيث تقوم الكائنات الدقيقة بتحويل السم واسع الفعل والانتشار ٢,٤-دانيتروفينول إلى ٢-أمينو-٤ وكذلك ٤-أميــنو-٢-نيتــروفينول والمبــيد الفطــري بنـــتا كلورونيتروبنزين إلى بنتاكلوروأنيلين (Nakanishi & Oku, 1969) والمبيد الفطري باراثيون إلى أمينوباراثيون (Mick and Dahn, 1970) .

انقسام الاثير Ether cleavage : مبدات حشائش الفينوكسي تحتوي روابط اثير (C-O-C) وكســر هــذه الــروابط يحطم السمية النباتية للجزيء . هذا موضح بانقسام لكسر رابطـــة الاثيــر فــي مبــيد ٢,٤-د (Losseral, 1967) (الشــكل ٣-٥) . هذا التحول الميكروبي مثير للدهشة لحد ما بسبب طاقة الرابطة بين الكربون والأكسجين والتي تساوي ٨٥,٥ كــيلو كلوري / مول (Speier, 1964) ومن ثم تكون هناك حاجة للكائنات الدقيقة لتزويد الطاقة اللازمة لكسر الرابطة .

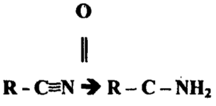
METAMITRON

2,4-D

MALATHION

شكل (٣-٥) : التفاعلات الابتدائية التي تؤدي إلى فقد السمية . الأسهم توضح مواقع الكسر .

تحـــول النتـــريل إلى الأميد Conversion of Nitrile to Amide : المثبط الفعال لنمو بعض النباتات هو ٦,٢-دايكلوروبنزاميد وهذا الجزيء يستمر غير نشيط (Ashton and Grafts, 1981) .



تفاعل فقد السمية هذا يحدث بواسطة الكائنات الدقيقة في التربة (الباحث Verloop, 1972) .

الاقتـــران Conjugation : الاقتـــران يتضـــمن تفاعـــل بين وسيط شائع في بعض مســـارات التمثـــيل الطبيعية مع جزيء مخلق منتجات دمج ناتج التمثيل الطبيعي مع السم تكـــون فـــي الغالـــب غيـــر ضارة . لقد وجهت مجهودات خاصة للاقترانات في الحيوان والنـــبات والتـــي تتضمن السكريات والجلوتاثيون والأحماض الأمينية ولكن الدور الممكن للكائـــنات الدقـــيقة فـــي الاقتـــرانات التي تؤدي إلى فقد السمية لاقت قليل من الاهتمام . بالإضافة إلى ذلك فإنه ليست جميع العمليات الميكروبية التي فيها يحدث اقتران للسموم لم تظهـــر أنها تؤدي فعلاً إلى فقد السمية ولو أنه قياسا وتشابها مع تفاعلات التمثيل المشابهة فـــي الحـــيوانات والنـــباتات فإن العديد يقوم بهذا العمل ويؤدي إلى فقد أو تقليل التأثيرات الضارة إذا كان الجزيء الأصلي ضار .

لقد تم وصف العديد من الاقترانات التي تتأثر بيولوجيا :

١. مقتـــرنات الجلوكـــوز Glucose conjugates : كمـــثال يقـــوم الميكـــروب cunninghamella elegans باقتـــران البيـــرين مع الجلوكوز لإنتاج مشتقات جلوكـــوز غيـــر سامة (Carniglia et al., 1986) ونفس الفطر يكون مشتقات تحتوي على الجلوكوز للفينانثرين (Casillas et al., 1976) .
٢. اقتـــرانات الجلوكورونويد Glucuronide conjugates . العديد من الفطريات في المزارع تقوم بتمثيل الفينانثرين مع التكوين النهائي لمشتقات الجلوكورونويد.
٣. مقترنات الجلوتاثيون Glutathion conjugates : البكتريا عندها مقدرة لإنتاج هذه المعقدات من المبيدات العشبية EPTC (Tal وآخرون – ١٩٩٣) والباربان

وقد تحدث نفس العملية خلال تمثيل مبيد الحشائش ميتولاكلور في التربة (Aga وآخرون – ١٩٩٦) .

٤. مقتـــرنات الحمــض الأميني Amino acid conjugates : العديد من الأنواع الميكـــروبية تفقد سمية المبيد الفطري صوديوم دايميثيل ثيو كاربامويل ثيو) -r- أمينوبيوثيريك أسيد . السيستين يمكن أن يقترن مع EPTC بواسطة بعض أنواع البكتريا (Tall and Rubin, 1993) والبكتريا الأخرى تستطيع اقتران الالانين مع مبيد الحشائش أميترول .

٥. مقترنات الأسيل Acyl conjugates : الأسللة بواسطة إضافة مجاميع الأسيتيل وأحيانا بروبيونيل أو الفورميل شائعة مع العديد من الكائنات الدقيقة . من الأمثلة أستلة الأمينات العطرية التي تتكون من منتجات تكسير TNT .

٦. مقترنات السلفونات والسلفات Sulfonate and sulfate conjugates : يتحول مبـــيد ميتولاكلور في التربة إلى مشتق اثيانوسلفونات المقابلة (Aga وآخرون – ١٩٩٦) والفينانثـــرين و٢-نيتروفلورين تمثل بواسطة الفطريات لإنتاج مقترنات السلفات .

٧. مقتـــرنات حـــامض دايكربوكسيليك Dicarboxylic acid conjugates : هذه المنتجات تنتج من تحول التولوين إلى أحماض بنزيل سكينيك وبنزيل فينوماريك بواســطة الميكـــروبات اللاهوائــية . من المطلوب إجراء تقويم توكسيكولوجي لتوضيح أي من هذه الاقترانات تمثل فقد السمية .

هـــناك كائن حي دقيق أو مجتمع ميكروبي تقوم بفقد سمية سم منفرد بطرق عديدة . هـــذا واضـــح فـــي المبيد الحشري ملاثيون (الشكل ٣-٥) . هذه المسارات المتعددة تبدأ بواسطة إنزيمات مختلفة . توجد مبيدات آفات أخرى تعمل بواسطة إنزيمات غير متشابهة وهذا قد يؤدي إلى منتجات عديدة غير فعالة .

أنـــواع الـــتفاعلات العشرة التي ذكرت في هذا المقام ليست جميعا ودائما تحدث فقد السمية . المركب قد يعمل بواسطة واحدة من الميكانيكيات أو غيرها وهذه قد تنتج مركب لـــيس أقل سمية عن المركب البادئ . في الحقيقة فإن التفاعل الذي يؤدي إلى إنتاج مركب غيـــر ضـــار لـــواحد من أنواع الكائنات الحية وقد لا يؤدي إلى فقد السمية لنوع آخر من الكائنات . لذلك فإنه لا يمكن النظر لفقد السمية من منظور عام حيث يجب تعريف الأنواع الحساسة التي يجب حمايتها .

REFERENCES

Ayrcs, J.C.: Kirschman, J.C. (Ed.) (1981).Impact of Toxicology on Food Processing AVI Pub Co., Westport, Connecticut.

Cilchrist, A. (1981). "Foodborne Disease and Food Safety" American Medical Association Monroe, Wisconsin.

Federal Food, Drug, and Consmetie Act (1971) United States Code, Title 21.

Hathcock, J.N. (Ed.) (1982-1989). Nutritional Toxicology Academic Press, New York.

Huls, M.E. (1988). Food Additives and Their Impact on Health, Oryx Press, Phoenix A.Z.

Ibson, G.G. and Walker, R. (Eds.) (1985) Food Toxicology: Real or Imaginary Problerms? Taylor & Francis, Philadelphia.

Irvin, G.; Jr (1982). Determination of the GRAS Status of Food Ingredients. In Nutritional Toxicology, (J. Hathcock, Ed.), Vol. 1. Academic Press, New York.

Lewis, R.J ; Sr. (1989). Food Additives Handbook. Van Nostr and Reinhold, New York.

Millstone, E. (1986). Food Additives Penguin Books, New York.

Office of the Federal Register (1981). Code of Federal Regulations, Title 21, Part 182, United States Government Printing Office, Washington, D.C.

Okun, M. (1986). Fair Play in the Marketplace : The First Battle For Pure Food and Drugs. Northern Illinois University Press, Dekalb, Illinois.

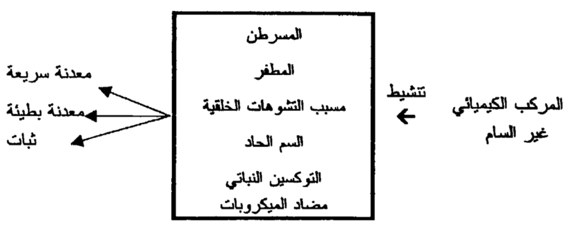
Richardson, M. (Ed.) (1986). Toxic Hazard Assessment of Chemicals Rtoyal Society of Chemistry, London.

Ross, K.D. (1975)., Reduction of the Azo Food Dyes FD & C Red 2 (Amaranth) and FD & C Red 40 By Thermally Degraded D-fructorose and D-glucose. J. Agric. Food Chem. 23, 475.

ثانياً : تنشيط فاعلية المبيدات Activation

من أكثر الأمور إثارة للدهشة وقد تكون من أكثر الأمور غير تصديا أن تكون نواحي الـــتحولات الميكــروبية في الطبيعة تكوين السموم . هناك عدد كبير من الكيميائيات غير الضارة بطبيعتها ولكنها تتحول إلى نواتج ضارة للإنسان والحيوانات والنباتات أو الكائنات الدقيقة . بعبارة أخرى فإن الأحياء الدقيقة المتوطنة تخلق ملوثات لم تكن موجودة من قبل . لذلك لا يكفي أن نعرف أن المركب الأصلي قد اختفى لأن النواتج قد تكون هي المشكلة ولـــيس المـــركب الأصـــلي . عملـــية تكوين النواتج سامة من بادئات غير ضارة تعرف بالتنشيط.

التنشـــيط هو السبب الأعظم لدراسة مسارات ونواتج كسر الجزيئات العطرية في كلا الـــنظم البيئية الطبيعية ونظم التخلص من النفايات التي تؤدي إلى تفريغ البيئة . بسبب أن الجزيئات التي تخلق قد تمثل مشكلة مع أن البادئات كانت حميدة ولكن يجب تعريف نواتج التمثـــيل . التنشـــيط يحدث في التربة والماء والماء العادم وغيرها من البيئات التي تكون الكائـــنات الدقـــيقة الموجودة فيها نشطة وأن المنتجات التي تتكون قد يكون لها فترة بقاء قصيرة أو تظل ثابتة لفترات طويلة (شكل ٣-٦) . التحول قد يمثل تفاعل منفرد أو متتابع بســـيط فـــي عملية التمثيل المرافق . كبديل فإن المنتج الضار قد يكون وسيط في المعدنة ومن ثم يكون ثابت لفترة طويلة كافية لخلق مشاكل تلوث . تتابعات التنشيط تشمل التخليق الحـــيوي للمســـرطنات والمطفـــرات ومحـــدثات التشـــوهات الخلقـــية والسموم العصبية والتوكســـينات النباتية والمبيدات الحشرية والفطرية . بالإضافة إلى ذلك فإن حركة مركب التنشيط تكون في بعض الأحيان مختلفة لحد بعيد عن حركة البادئ الخاص به ومن ثم فإن المنتج قد ينتقل لمواقع بعيدة وأكثر بعداً أو لحد أصغر عن الجزيء الذي تكونت منه .



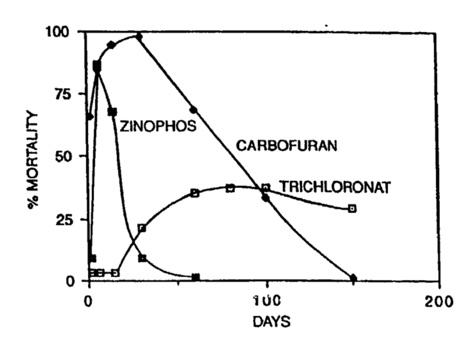
شكل (٣-٦) : العمليات العامة المرتبطة مع التنشيط

العديد من المسارات والميكانيكيات والإنزيمات ترتبط مع التنشيط . هذا لا يثير الدهشة من رؤية الاختلافات في تركيب الكيميائيات السامة لنوع واحد أو لأخر أو تلك التي تؤثر على واحدة أو أخرى من العمليات الفسيولوجية أو الموقع المستهدف في الأنواع الحساسة . لذلك فإن اعتبارات التنشيط تتطلب استعراض مرجعي للعديد من الميكانيكيات غير المتشابهة . الإسهام الوحيد بين هذه الميكانيكيات يتمثل في الضرر الأعظم للمركب بالمقارنة بالمادة البادئة .

لقد تركز الاهتمام بوجه خاص في بحوث التنشيط على مبيدات الآفات . لقد كان هذا التوجه طبيعيا عندما ظهرت أدلة تشير إلى أن بعض المبيدات بنفسها ليست ضارة بوجه خاص على الحشرات والحشائش وأحياناً الممرضات النباتية التي صممت لمكافحتها ولكنها تتحور داخل الآفة إلى جزيء يسبب لها الضرر أو الموت . بالتتابع تم معرفة أن تحولات مشابهة تجرى بواسطة الكائنات الدقيقة في الأراضي والمياه الطبيعية وبعض البيئات الأخرى .

حتى قبل تعريف منتجات التنشيط أظهر التقييم الحيوي أن عدد من المبيدات كان يحدث لها تنشيط في التربة . لقد أصبح هذا واضحا عندما ازداد مستوى السمية المنخفضة في التربة التي عوملت به مع مرور الوقت مع موت الأنواع الحساسة بشكل متزايد عندما يحدث تحول زائد بشكل غير متخصص . هذا السلوك موضح في الشكل (٣-٧) للأراضي التي عوملت بالمبيدات الحشرية زينوفوس ، ترايكلورونات والكاربوفيوران . لقد حدثت زيادة مشابهة مع الوقت في السمية على الحشرات مع مبيدات فورات ، ديازينون، داسانيت ، دايفونات ، كلورفينفوس (a , b 1971 – Read, 1969) . لقد لوحظت مشتقات مع تكوين السموم النباتية حيث أن الصنوبر الأحمر النامي في التربة المعاملة بالايبازين لم تظهر أعراض سمية لمدة ٨٠ يوم ولكن أعراض الضرر تطورت بعد ذلك بسرعة (Kolzlowski, 1965) .

بالإضافة إلى ذلك فإن مبيد الحشائش كلورنيتروفين يتحول إلى مشتق الحامض الأميني الخاص به بواسطة الأحياء الدقيقة في مياه النهر وهذا الحامض الأميني مطفر (Tanaka et al., 1996) . بيانات التقييم الحيوي هذه أوضحت أن العديد من أقسام الكيميائيات قد يحدث لها تنشيط . بعض ميكانيكيات التنشيط لهذا المركب والوسائط الأخرى للكائنات الدقيقة سوف تناقش فيما بعد كاستثناء لوحظ أنه ليست كل التفاعلات تأكد أنها تنتج من التمثيل الميكروبي ولكن الغالبية يحتمل أن تكون تتابع من أنشطتها .



شـــكل (٣-٧) : تنشـــيط مبيدات زينوفوس ، ترايكلورونات والكاربوفيوران التي أضيفت للتربة بمعدل ٣ مللجم : كجم (Read وأخرون – ١٩٧١ -a) .

قد يحدث التنشيط كذلك خلال المعالجة الحيوية خاصة إذا كانت التحولات الميكروبية غيـــر كاملـــة . كمـــثال فإن المطفرات غير الموصفة وجدت تخلق خلال دراسة المعمل للمعالجـــة الحيوية لمركبات PAH's في التربة (Belken وأخرون – ١٩٩٤) . خلاصة القول أن المعالجة الحيوية التي تحطم المركبات المستهدفة ليس من الضروري أن تقلل أو تحجب الضرر .

ميكانيكيات التنشيط Mechanisms of activation :

فقـــد الهالوجينـــية Dehalogenation : يحـــدث التنشـــيط الأكبـــر خلال التمثيل الميكروبـــي للتترايكلوروإثيلين (TCE) . لقد استخدم هذا المركب على نطاق واسع والأن يمـــثل ملـــوث تعبير للعديد من الماء في الطبقات الصلبة . بسبب أن TCE يمثل بواسطة العديد من البكتريا فإن إزالته بواسطة المعالجة الحيوية أصبح مؤكد . من سوء الطالع أن الناتج الرئيسي الذي يتكون هو كلوريد الفينيل وهو مسرطن قوي .

$$CL_2C = CHCL \rightarrow CLHC = CH_2$$

نفـس المسـرطن يمكـن أن يـتكون كذلك خلال التمثيل اللاهوائي للمركب ١,١-وتـرانس-٢,١-دايكلوروائيلين (Wilson et al., 1986) . لقد وجد كلوريد الفينيل بشكل متكـرر فـي المياه الأرضية الملوثة بمركب TCE وخلال اختبارات التكنولوجيات لتنفيذ المعالجة الحيوية لمركب TCE بواسطة البكتريا اللاهوائية .

TCE يمكن أن يتحول في المزارع المنتجة للميثان methanotrophs إلى ٢,٢,٢-ترايكلوروأسيتالدهيد والذي يطلق عليه غالبا هيدرات الكلورال .

$$CL_2C = CHCL \rightarrow CL_3C - CHO$$

هـيدرات كلورال مطفر وهو ذات سمية حادة أيضا وإذا استهلك مع مشروب كحولي يؤدي إلى فقدان الوعي . التحول الميكروبي ليس فقد الهالوجينية حقيقة ولكنه يسبب هجرة الكلورين إلى الكربون المجاور . على خلاف كلوريد الفينيل فإن هيدرات كلورال ليس له أية مشاكل في الطبيعة .

الهالوجينية Halogenation : الفطريات والطحالب والبكتريا تملك إنزيمات تحفز إضـافة الكلـورين والبـرومين إلـى المركبات العضوية . بعض من هذه التفاعلات في توصـيفها جـيداً والإنزيمات والوسائل والمنتجات أصبحت معروفة . ولو أن الإنزيمات والوسائط تنتج نواتج تمثيل هالوجينية أخرى لم تعرف إلا أن النواتج تم تعريفها بوضوح . كمـثال عـدد الطحالـب "التـي تكـون تـرايكلوروائيلين والتتـراكلوروائيلين (PCE) (Abrahamsson et al., 1995) . بعـض الطحالـب تنـتج كلوروفورم وبروموفورم ومشتقات الميثان الهالوجينية وكذلك البرومو والأيوروايثان (LAturnus, 1995) . كذلك يبدو أن التتراكلوروأسيتيك أسيد ينتج بواسطة العمليات الطبيعية (Haiber et al., 1996)

لقـد تم الكشف عن العديد من المركبات العطرية المحتوية على الكلورين في المواد الأليفاتية المتحللة وفي أراضي الغابات . لقد تم تعريف بعض المواد وهي تشمل أحماض البنزويك الكلورينية والكلوروأنيسولات (Foldin et al., 1997) . لقد تم تحديد سمية قليل مـن هـذه المـركبات . بسبب أن هذه الهالوجينات العضوية معروف أنها تنتج بواسطة فطـريات بازيدوميسيتس في المزارع فقد خلص Oberg وآخرون - ١٩٩٧ إلى أنها قد تكون الكائنات المسئولة في الطبيعة .

العديـد مـن الكلوروفينولات ضارة والعديد منها يتميز بالثبات . من الممكن أن هذه المـركبات تنـتج ميكروبيولوجيا في الطبيعة من منطلق أن إنزيم الكلوروفينوليز الفطري

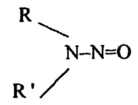
يحــدث هالوجينـــية للفيـــنول لإنتاج مونوكلوروفينولات والأخيرة تعطي دايكلوروفينولات لإنـــتاج تـــرايكلوروفينولات وهـــذه تـــتحول إلى تتراكلوروفينولات وحتى الأخيرة تعطي بنتاكلوروفيـــنول (Wannstedt et al., 1990) . البيروكســـيديزيس الفطـــري قد يحدث للمـــركب ٣,٤-دايكلوروأنيلـــين إلى ٣,٤,٣,٤-تتراكلوروآزوبنزين وهو مركب يشابه في الســـمية مركب ٢,٣,٧,٨-تتراكلورو-١,١-دايبنزوديوكسين (TCDD) (Piper el al., 1992) . لـــيس معروفا ما إذا كانت أي من هذه العمليات تحدث في الطبيعة ولكن السبق الإنزيمي هو المسبب لأية عمليات مطلوبة .

ن نيتروزية للأمينات الثانوية (تكوين النيتروسامين) :

N-Nitrosation of secondary Amines (Nitrosamine Formation) :

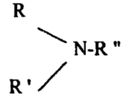
العديـــد مـــن تفاعلات التنشيط تتضمن الكيميائيات التي تستخدم كمبيدات وتتوافق مع اســـتخداماتها العريضـــة حيث تم وصف تفاعلات التنشيط التي تحدث لها . في حالة ن-نيتروزن وخلافا فإن بادئات السموم استخدمت على نطاق واسع لفترة طويلة قبل اكتشاف تفاعلات التنشيط . البادئات عبارة عن أمينات ثانوية ونترات الأولى ما هي إلا كيميائيات مخلقة شائعة حيث يصل إنتاجها السنوي ملايين عديدة من الكيلوجرامات . الأخيرة عبارة عـــن أنـــيونات وجدت في جميع الأراضي تقريباً وفي معظم المصـــادر المائية الطبيعية . بالإضافة إلى ذلك فإن الأمينات الثانوية عبارة عن منتجات طبيعية توجد في بعض الأحيان بكميات كبيرة في النباتات والسمك والنواتج المتحللة وغيرها من المواد .

الأمـــين الـــثانوي يمكن أن يكتب هكذا RNHR ' . ن-نيتروزية لهذا الأمين الثانوي تحـــدث فـــي وجـــود النتريت الذي يتكون ميكروبيولوجيا من النترات . المنتج عبارة عن مركب ن-نيتروزو أو التي يطلق عليها بشيوع "نيتروسامين nitrosamine" .

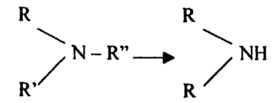


فـــي بعـــض الحـــالات تكـــون R , R ' متطابقين identical . السبب في الاهتمام بالنيتروســـامينات يتمـــثل في نشاطها وكفاءتها عند تركيزات قليلة كمسرطنات ومطفرات ومسببات للتشوهات الخلقية .

العديـــد مـــن الأمينات الثانوية والثلاثية تستخدم في الصناعة . الأمينات الثلاثية لها التركيب التالي :



الأمينات الثنائية والثلاثية توجد في المنتجات المنزلية الشائعة وأن عدد من المبيدات عبارة عن أمينات ثانوية وثلاثية . بسبب الاستخدامات العريضة للأمينات المخلقة وحدوثها فـي الكائـنات الحية فقد وجدت الأمينات الثانوية في مياه الأنهار والمياه العادم حتى بعد المعالجة (Sander وآخرون – ١٩٧٤) وكذلك في التربة . العديد من الأمينات الثانوية قد تـوجد في مياه الأنهار (Neurath وآخرون – ١٩٧٧) . الأمينات الثنائية والثلاثية تظهر كـذلك خلال تحلل البقايا النباتية (Fujii وآخرون – ١٩٧٢) وكذلك في تحلل الكرياتينين والكولـين والفوسفاتيديل كولين في القمامة . بعض المبيدات تتحول إلى أمينات ثانوية في التربة (Mallik وأخرون – ١٩٨١) . في المقابل فإن الأمينات الثلاثية تتحول في التربة والقمامة والمزارع الميكروبية إلى أمينات ثانوية . هذا التحول يمثل كما يلي :



مـن الأمـثلة التي درست جيدا التحول الميكروبي للتراي ميثيل أمين إلى داي ميثيل أمين .

$$(CH_3)_3N \rightarrow (CH_3)_2NH$$

تحولات الأمينات الثلاثية إلى ثنائية في الطبيعة تكون بفعل الميكروبات .

الأميـنات الثانوية والثلاثية البسيطة وبادئاتها المعقدة من المركبات النتروجينية نادراً مـا تسبب أضرار . هذا ولو أنه تم تحديد المرحلة التي يحدث فيها نشاط أو تنشيط عندما تضـاف الأمينات الثانوية أو تتكون . المادة المتفاعلة الأولى للتنشيط موجودة الأن والمادة المـتفاعلة الثانـية المطلوبة للتنشيط هي النتريت . ولو أن النتريت نادراً ما يوجد بكميات كبيـرة فـي الطبـيعة فإن وجوده في الغالب لا يمكن الكشف عنه ولكنه يتكون بواسطة الكائنات الدقيقة عند وجود النترات .

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^-$$

نـاتج الـتفاعل أو المحصول في الغالب يكون منخفض ولكن حتى لو أنتجت كمية صـغيرة فإنهـا تكون كافية للتنشيط . التنشيط يكون عبارة عن نيتروزية للأمين الثانوي لتكوين المركب ن-نيتروزو عالي السمية .

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \rangle NH + NO_2^- \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \rangle N - N = O + OH^-$$

هـذه النيتـروزية قد تحدث في القمامة ومياه البحيرات (Yordy & Alexander, 1981) وفـي التـربة والمياه العادم والبادنات قد تكون من الأمينات الثانوية مثل دايميثيل أمين وداي ايثانول أمين .

الكائـنات الدقيقة تستطيع تحويل عدد من الأمينات الثانوية إلى مركبات ن-نيتروزو المقابلـة . بالإضـافة إلى ذلك فإن الإنزيمات الميكروبية تستطيع ن-نيتروزية للعديد من الأميـنات فـي وجـود النتريت . خطوة النيتروزية الفعلية قد تكون لحد كبير أو قليل لا إنزيمية وقد تنتج من تفاعل تلقائي للأمين والنتريت مع بعض نواتج التمثيل (Collins – Thompson et al., 1972) أو مع مكونات الخلية . درجة تحول الأمين إلى نيتروسامين تكـون صـغيرة دائما عند قيم الحموضة الشائعة في الطبيعة ولو أن المحصول قد يكون عاليا في المحاليل الحامضية الصناعية . لذلك فإن الدور الميكروبي في التنشيط ما هو إلا تكوين الأمين الثانوي والنتريت الإنزيمي وهذا قد يكون إنزيميا أو ن-نيتروزية فعليا .

تنشـيط الأمينات الثانوية هذه تحدث فعلاً . كمثال فإن الشركة المصنعة للمبيدات في الميـرا – أونـتاريو – كـندا تتخلص من الدايميثيل أمين في منطقة التخلص من النفايات خارج السيطرة . بعد سنوات عديدة وجد أن إمدادات المياه السليمة في الميرا والتي تتأتى من المياه الأرضية تحتوي على ن-نيتروزو دايميثيل أمين $(CH_3)_2$ N-N=O بمستويات تفوق كثيراً المستوى المسموح به تشريعياً وبسبب الشدة المتناهية لهذا المسرطن كانت هذه المسـتويات أجـزاء عديـدة لكل تريليون . ولو أنه لم يكن مؤكداً ما إذا كان تكوين ن-نيتـروزو دايميثـيل أمـين ميكروبـي أو لاحيوي فإن الظروف كانت مناسبة للنيتروزية الميكروبية وأن بادئ النتريت كان ذات أصل ميكروبي .

تفاعــل النيتــروزية nitrosation يعمــل كتوضيح جيد عن المغالطة fallacy في فرضية أن الخطورة تكمن في الكيميائيات المخلقة وليس في المركبات الطبيعية . كما ذكر قــبلاً فــإن النــباتات والأســماك تحتوي أمينات ثانوية أو ثلاثية . السمك يعتبر مصدر للتــرايميثيل أمــين والترايميثيل أمين ن-أكسيد . التحولات الميكروبية في انشاة الهضــية تحــول الأميــنات الثلاثــية إلــى أميــنات ثانــوية والنترات في مياه الشرب والعديد من الخضراوات إلى نتريت . النيتروزية تمثل تتابع موجود ولو أن التفاعل قد يكون ميكروبي أو ينــتج من التحول اللاحيوي عند درجة حموضة واطية في المعدة . الموضوع لا يتمثل فــي مــا إذا كــان المــركب الكيميائي يتكون طبيعيا أو صناعيا ولكن العبرة بمواصفات وخصائص الجزيء نفسه .

مــن الأمــثلة الأخــرى لهــذا التنشــيط الكشف عن ن-نيتروداىاثيل أمين و ن-نيتروصــوديوم اثــيل أمين في الحمأة الناتجة من النفايات في البلديات (Brewer et al., 1980) . هــذين المادتــين المحــدثا للسرطان وكذلك ن-نيتروزو مورفولين وجدت في عمليــات معالجــة القمامــة كما تم الكشف عن ن-نيتروزو داي ايثانول أمين في مخارج مصــنع تنقــية السوائل (Richardson et al., 1980) . النيتروسامين الأخير يحتمل أن يكــون ناتج التمثيل الميكروبي للداي ايثانول أمين وهو مكون شائع لسوائل القطع وغيرها مــن المنتجات العديدة . بالإضافة إلى ذلك فإن مشتق النيتروزو لمبيد السيانازين وجد في التــربة المعاملة بهذا المبيد العشبي . بعض من هذه العمليات غير الحيوية التي قد تؤدي كذلك إلى النيتروزية .

الأكسدة الفائقة (الايبوكسيدية) Epoxidation :

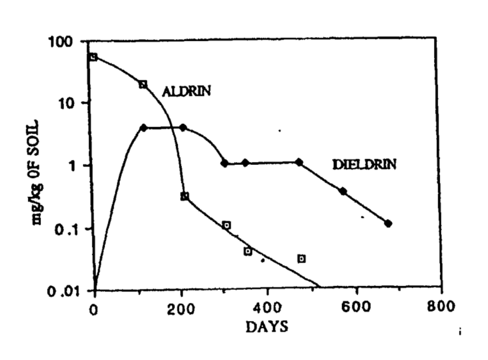
الكائنات الدقيقة ذات مقدرة على تكوين الايبوكسيدات من مركبات عديدة تحتوي على روابط زوجية :

$$\text{-HC=CH-} \rightarrow \text{HC} \overset{\text{O}}{-} \text{CH-}$$

فــي حالــة الكيميائيات العديدة التي سوقت كمبيدات حشرية فإن هذه الأكسدة تحول الــبادئ إلى منتج أكثر سمية للحيوانات . هذا النوع من التحول يوضح بتحول الهبتاكلور إلى هبتاكلور ايبوكسيد في التربة (Duffy and Wong, 1967) . وفي التربة الميكروبية (Elsner et al., 1972) والأكســدة المناظرة للألدرين إلى الايبوكسيد الخاص به والذي

يطلق عليه ديلدرين في التربة كنتيجة للفعل الميكروبي وفي المزرعة الميكروبية (Korte et al., 1962) .

تنشـيط الالدرين وما يستتبع ذلك من تكوين الديلدرين يمثل لب المشكلة البيئية ذات التأثيـرات الضخمة . السبب أن الديلدرين والتخليق الميكروبي لمركبات الديلدرين موضح فـي الشكل (٣-٨) . من المعروف أن الديلدرين يوجد في بعض الأراضـي لأكثر من ١٥ سـنة بعد المعاملة بالالدرين أو الديلدرين نفسه في الأرض لمكافحة الحشرات التي تسكن التربة التي تضر بالمحاصيل . المثال الخاص يتضمن موقع بجوار دينفر – كلورادو التي تعـرف بترسـانة جبل روكي . في هذا الموقع فإنه بالإضافة إلى الكيمرائيات التي تصنع بواسـطة الجيش الأمريكي توجد شركة خاصة تقوم بتصنيع الالدرين والديلدرين لمكافحة الآفـات . لسوء الحظ فإن هذه الشركة كانت تقوم بالتخلص من بقايا المبيد في هذا الموقع ومـن ثم وصل تركيز الكيميائيات لمستويات عالية عند موقع التخلص ولكنها انتشرت عن مـنطقة كبيرة من الأراضـي حول الترسانة . لقد استمر وجد الديلدرين لأكثر من ٢٠ سنة بعـد الـتخلص مـنه . الآن أصبحت تكاليف تنظيف التربة الملوثة من الديلدرين وكذلك الكيميائيات الأخرى في الماء الأرضـي والتي تزيد عن بليون دولار أمريكي .



شكل (٣-٨) : ايبوكسدة الألدرين في التربة التي تؤدي إلى تكوين ديلدرين .

(مأخوذة من Singh et al., 1991)

تحول الفوسفوروثيونات إلى فوسفات :

من المجموعة التي استخدمت بشكل واسع من المبيدات الحشرية هي الفوسفوروثيونات . هذه المجموعة لها التركيب الشائع التالي :

$$(RO)_2P(=S)-OX$$

في هذا التركيب R تمثل سلالة الكيل صغيرة تقليديا CH_3 أو CH_3CH_2 أما X قد تكون واحدة من تراكيب عديدة مختلفة . هذه الجزيئات لها سمية قليلة ولكنها عندما تتحول إلى الفوسفات المقابلة تصبح مبيدات حشرية فعالة وقوية .

$$(RO)_2P(=O)-OX$$

العديد من هذه المركبات ذات سمية عالية كذلك على الإنسان والثدييات الأخرى . ولو أن هذا التنشيط يحدث داخل الحيوان فإنها تحدث كذلك بواسطة الكائنات الدقيقة في البيئات الطبيعية وفي الأراضي الزراعية . هذا التنشيط قد يحدث كذلك كمثال في الارض المعاملة بالكلورفينفينفوس (Read, 1971b) . هذا النوع من التفاعل عبارة عن فقد الكبرتة التأكسدية والذي يؤدي إلى تكوين مثبط شديد لنشاط الكولين استريز . المقدرة المناهضة للكولين استريز قد تزداد بالعامل ١٠٠٠٠ مرة (O'Brien, 1960) . من الأمثلة التقليدية تحول الباراثيون إلى مشتق الأكسجين (المعروف بالاسم باراأوكسون) في التربة والمزارع الميكروبية .

نوع تنشيط مشابه يحدث مع مجموعة من المركبات تعرف بالفوسفوروداثيوات :

$$(RO)_2P(=S)-SX$$

هـــذه المـــركبات تصبح نشيطة عندما تتحول P=S إلى P=O . المثال الذي وصف جيدا تحول الدايمثوات إلى المشتق الأكسجيني في التربة (Duff and Menzer, 1973) . هذا النوع من التنشيط موضح في الشكل (٣-٩) .

$$CH_3CH_2O \backslash\, \overset{S}{\overset{\|}{P}}O\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 \;/\; CH_3CH_2O \longrightarrow CH_3CH_2O \backslash\, \overset{O}{\overset{\|}{P}}O\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 \;/\; CH_3CH_2O$$

PARATHION

$$(CH_3O)_2\overset{S}{\overset{\|}{P}}SCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}NHCH_3 \longrightarrow (CH_3O)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}SCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}NHCH_3$$

DIMETHOATE

شكل (٣-٩) : تحول الباراثيون والدايمثوات إلى مشتقات أكسجينية

تمثيل أحماض فينوكسي الكانويك Metabolism of phenoxy alkanoic acids

المبـــيد الشـــائع المتميز ٤,٢-د هو نفسه توكسين نباتي phytotoxin . هذا ولو أنه يـــوجد عـــدد من المركبات ذات تركيب قريب ولكنها غير نشطة أو فعالة وقد تتحول في النـــباتات إلى ٤,٢-د ومن ثم تعمل كمبيدات حشائش بعد عملية التنشيط . تحدث تحولات مشـــابهة فـــي التـــربة . تجميعا فإن هذه الأحماض الفينوكسي الكانويك هي W (2.4 – dichlorophenoxy) alknroic acids والـــرابطة W-Linkage تشـــير إلـــى ارتباط الأخيـــر (W) وكربون الحمض الدهني (الكانويك) إلى شق ٤,٢-دايكلوروفينوكسي خلال ذرة الأكســـجين . الـــتحول قـــد يظهر كما هو موضح في الشكل (٣-١٠) مع ٦-(٤,٢-دايكلوروفينوكســـي) هكســـانويك آســـيد كمركب كيميائي أصلي (Gutenmann et al., 1964) . يطـــلق على هذا التتابع oxidation – β لأن الخطوات التي يتم في كل خطوة إزالة ذرتي الكربون بداية تتضمن أكسدة كربون البيتا للشق الحامضي الأليفاتي .

$$RCH_2CH_2COOH \longrightarrow RCH{=}CHCOOH \longrightarrow R\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2COOH$$

$$\longrightarrow R\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2COOH \longrightarrow R\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH + CH_3COOH$$

بســبب أن تفــاعلات مشابهة تحدث في المزارع البكتيرية (Taylor and Wain, 1962) ويحــتمل أن الكيميائــيات لا تــدخل فــي هــذه التفاعلات في الطبيعة بواسطة الميكانيكيات اللاحيوية وهذا النوع من التنشيط يبدو أنه ميكروبي .

$$O(CH_2)_5COOH \text{ (2,4-dichlorophenyl)} \longrightarrow O(CH_2)_3COOH \text{ (2,4-dichlorophenyl)} \longrightarrow OCH_2COOH \text{ (2,4-dichlorophenyl)}$$

شكل (٣-١٠) : تحول مركب ٦-(٤,٢-دايكلوروفينوكسي) هكسانويك أسيد إلى ٤-(٤,٢-DB) وفي النهاية إلى التوكسين النباتي ٤,٢-د .

لقد تأكد حدوث تنشيط مرتبط عند إزالة السلسلة الجانبية للمادة النشطة سطحيا فونيل فينول بولي ايزوكسيلات بواسطة الكائنات الدقيقة في حمأة الصرف الصحي . المركب هو ٤-فونيلفيــنول (الشــكل ٣-١١). المركب الأخيرة هام بسبب سميته العالية على الأسماك والكائنــات المائــية الأخــرى (Giger et al., 1984) وهــو استروجين ضعيف كذلك (Routledge and Sumpter. 1996) . الاســتروجين عــبارة عــن مادة تحفز تطور خصــائص الجنس الثانوية في الإناث . لقد وجد المركب في رواسب الأنهار (Naylor, 1996) . فــي هذا الطريق فإن مكون المادة المنظفة التي استخدمت على نطاق واسع في المنازل وفي التجارة ينفرد في النهاية إلى المياه السطحية ومن ثم يحدث ضرر .

$$\text{4-}(CH_2)_8CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}OCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOH \longrightarrow \text{4-}(CH_2)_8CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}OH$$

شكل (٣-١١) : التحول الميكروبي للفنويل فينول بولي أيزوكسيلات إلى ٤-فونيل فينول

أكسدة الثيواثيرات Dxidation of thioethers

عــدد مــن الكيميائيات التي تحتوي على روابط الثيواثير (-C-S-C-) تباع كمبيدات حشــرية وهــي ذات سمية معتدلة على الحشرات ولكنها تنشط وتصبح أكثر فاعلية عندما تتأكسد إلى السلفوكسيدات المقابلة والسلفونات .

$$-C-S-C- \longrightarrow -C-\overset{O}{\overset{\|}{S}}-C- \longrightarrow -C-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}}-C-$$

تحــدث تفاعلات مشابهة في التربة ويفترض أن يحدث ذلك ميكروبيا وفي المزارع النقية لبعض الكائنات الدقيقة . السموم الأساسية في الطبيعة يبدو أنها السلفوكسيد والسلفون أو كلاهما . لقد تم تسويق ثلاثة مركبات كمبيدات حشرية ودرست على نطاق واسع وهي الألديكارب (مرادف تيميك) والفورات (مرادف ثيمت) والدايسلفوثون . يستخدم الالديكارب كذلك كمبيد أكاروسي miticide ونيماتودي . تركيب هذه المركبات موضح فيما يلي :

aldicarb:

$$CH_3S\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}CH{=}NO\overset{\overset{O}{\|}}{C}NHCH_3$$

phorate.

$$CH_3CH_2SCH_2S\overset{\overset{S}{\|}}{P}(OCH_2CH_3)_2$$

disulfoton:

$$CH_3CH_2SCH_2CH_2S\overset{\overset{S}{\|}}{P}(OCH_2CH_3)_2$$

وفـــي هـــذه الحالة فإن الكبريت المجاور للمجموعات الطرفية CH_3 و CH_3CH_2 يتأكسد للسلفوكسيد والسلفون المقابل . تكوين المشتقات السامة يحدث في الأرض المعاملة بالالـــديكارب (Richey et al., 1977) والفـــورات (Getzin and Shanks, 1970) والدايســـلفوثون (Clapp et al., 1976) . الكائـــنات الدقـــيقة تكـــون كذلك سلفوكسيدات وســـلفونات أو كلاهمـــا فـــي المزارع التي تم تحضينها مع الالديكارب (Jones, 1976) والفـــورات . بعـــض المبيدات المزعومة تتحول كذلك إلى مشتقات السلفوكسيد والسلفون السام في التربة .

التحلل المائي للاسترات Hydrolysis of Esters :

العديـــد من الاسترات تم تسويقها كمبيدات حشائش ويحدث لها تنشيط بواسطة التحلل المائي لتعطي التوكسين النباتي الواقعي وهو حمض حر (Kerr, 1989) .

$$RC(=O)OR' \longrightarrow RC(=O)OH$$

الـــتفاعل يحـــدث كـــذلك فـــي الأراضـــي مع فلاميروب – ميثيل وبنزويل – اثيل والدايكلورفـــوب – ميثـــيل . كمـــا توضـــح أســـماء هذه المركبات فإن R' هي CH_3 أو CH_2CH_3 . المنتج النباتي للتحول يفترض أن يكون كحول غير سام HOR' .

تنشيطات أخرى Other activations :

عـــدد من الأنشطة الميكروبية الأخرى تؤدي إلى تكوين المنتجات السامة . كما ذكر ســـابقا فإن هذه التنشيطات لم تحدث بشكل عريض وقد تكون متميزة مع كل مركب على حـــده . من الأمثلة المبكرة عن التنشيط التحول في التربة خاصة بواسطة الكائنات الدقيقة كمـــا يحدث من تحول ٤,٢-دايكلوروفينوكسي اثيل سلفات إلى ٤,٢-د . الأول غير ضار أمـــا الأخيـــر توكسين نباتي خطير (الشكل ٣-١٢) . يحدث التفاعل كذلك بواسطة بكتريا باســـيلليس ســـيريس (Audus, 1952) . المـــادة الوســـطية المقتـــرحة هـــي ٤,٢-د-دايكلوروفينوكسي ايثانول . ولو أن الكائنات الدقيقة تكسر استرات السلفات الأخرى إلا أن المنتجات غير سامة بوجه عام .

الكائنــات الدقيقة قادرة على تحويل المبيد الفطري بينوميل (مرادف بنليت) إلى استر بتريميدازول كارباميك آسيد ميثيل . كلا المركب الأصلي والناتج عبارة عن مبيد فطري . مــع بعــض الفطــريات يكون التحول تنشيطي لأنها أكثر حساسية للمنتج (Felsot and Pederch, 1991) .

ولــو أن البنزين والاثيل بنزين ملوثات معنوية تدخل الماء الأرضي والأراضي من البتــرول ومنتجاته وكلاهما تتكون بواسطة العمليات الميكروبية في الأرض (Wheat et al., 1996) . لم يحدد البادئات ولا الكائن المسئول بعد .

$OCH_2CH_2OSO_3H$ — Cl — Cl ⟶ OCH_2COOH — Cl — Cl

شكل (٣-١٢) : تنشيط ٤,٢-دايكلوروفينوكسي اثيل سلفات

الدابنــزو – بــارا – ديوكسينات والدايبنزوفيورانات الكلورينية من بين معظم المواد الســامة المعــروفة خاصــة TCDD . هذه المركبات متناهية الضرر يمكن أن تنتج من ٥,٤,٣ و ٥,٤,٢ تــرايكلوروفينولات بواســطة البيــروكسيديزيـس (Obers وآخرون – ١٩٩٠) . البيروكسيديزيس تستطيع كذلك تحويل بنتاكلوروفينول إلى أوكتاكلوروداي بنزو – بــارا – ديوكســين . هذا ولو أن التكوين البيولوجي لهذه السموم في الطبيعة بواسطة الكائنات الدقيقة لم يوصف بعد .

هناك أنواع عديدة أخرى من التنشيط تحدث في المزارع الميكروبية ولكن دورها في الطبــيعة غير مؤكد. كمثال الفطر Cunninghamella elegans يحول البيرين إلى ١,٦ و ١,٨-ديهيدروكســي بيرينات والذي يحتمل أن يكون ضار للكائنات الراقية . العديد من الكائنــات الدقــيقة تحــول المبيد الفطري ترايادميفون إلى ترايادميفول وحيث أن بعض الفطــريات وجــدت مقاومة للمركب الأول ولكنها حساسة للمركب الثاني فإن هذا التفاعل يمثل موضع تنشيطي (Dens et al., 1986) والعملية تتضمن التفاعل التالي :

$$RR'C{=}O \longrightarrow RR'CHOH$$

بعــض أنــواع البكتــريا في المزارع قادرة على المثيلة التأكسدية O-methylate لمركب كلوروجوياكولات: المركبات الناتجة من هذه المثيلة وجدت سامة للسمك (Allard et al., 1985) .

$$ROH \rightarrow ROCH_3$$

التنشــيط بواســطة المــثيلة الميكــروبية معروفة جيدا في حالات الزئبق والزرنيخ والقصــدير . لقــد لاقى مثيلة الزئبق اهتمام كبير لأنه يؤدي إلى تلوث السمك مع استخدام العديــد من المصادر المائية تجاريا أو لرياضة صيد السمك . تركيزات ميثيل الزئبق في الحيوانات المائية قد تكون أكبر بمرات عديدة عما هو الحال مع المياه الموجودة فيها بسبب مثيلة الزئبق الكاتيوني الذي يؤدي إلى التركيز الحيوي للعنصر . يحدث التحول في البيئات الهوائــية واللاهوائــية وقــد تــتكون كــلا مونوميثيل ($-CH_3Hg^-$) والدايميثيل للزئبق (CH_3HgCH_3) . العملــية هــذه تحــدث في الماء العذب ومصبات الأنهار والرواسب البحــرية والأراضــي ولكــن كان الاهتمام موجه ناحية الرواسب بسبب امتصاص ميثيل الــزئبق بواسطة السمك . توجد العديد من أنواع البكتريا قادرة على إجراء خطوة التمثيل هذه في المزارع .

الزئبق غير العضوي يتعرض كذلك لعملية المثيلة . ولو أن الزرنيخيت والزرنيخات بنفســهما ســامة وهي أكثر سمية عن بعض مركبات الميثيل زرنيخ ومن ثم فإن التنشيط الحقيقي غير وارد كما أن مثيلة هذا العنصر ذات أهمية واهتمام خاص لأن بعض الأنواع التــي حــدث لهــا مثيلة تكون متطايرة ومن ثم فإنه قد يحدث تعرض للجهاز التنفسي مع تأثيرات ضارة . في الحقيقة فإن التسمم بالزرنيخ يحدث بسبب استنشاق ميثيل الزئبق الذي يــنطلق فــي البيوت بسبب نشاط الكائنات الدقيقة التي تنمو على أوراق الحوائط المحتوية على الزرنيخ . تتكــون مركبــات مونوميثــيل أرسين (CH_3AsH_2) والدايميثيل أرسين [$(CH_3)_2AsH$] والأرســين (AsH_3) في التربة وتظهر نواتج تمثيل متطايرة (Cheng and Focht, 1979) . بالإضــافة إلــى ذلــك فإن المركبات التالية توجد في مياه البحار والمياه العذبة وكذلك في المزارع الميكروبية (Braman, 1975) .

$CH_3AsO(OH)_2$	Methylarsonic acid
$(CH_3)_2AsO(OH)$	Dimethylarsinic acid
$(CH_3)_3As$ (or the oxide)	Trimethylarsine

ولــو أن القصدير غير العضوي ذات تأثيرات توكسيكولوجية قليلة فإن صور الميثيل لهــذا العنصر ذات سمية عالية . ترايميثيل ثين كمثال عند التركيزات الواطية يحدث تلف عصــبي غيــر عكســي ونكرزة عصبية في المخ ويمتص في الجسم من المعدة والأمعاء وحتى من الجلد (Aldridge & Brown, 1988) . الكائنات الدقيقة في القاع والرواسب وعدد من الأنواع في المزارع النقية قادرة على مثللة القصدير غير العضوي وتكوين مونو ، داي وتــراي ميثــيل ثين (Gilmour et al., 1987) . حقيقة أن الرواسب المعقمة لا تســتطيع تكــوين مركبات الميثيل ثين تؤكد أن العملية ميكروبية . حيث أن المونو ، داي والترايميثيل ثين توجد في المياه الطبيعية بتركيزات قليلة فإن العملية ليست ظاهرة معملية صرفة . ليس واضحا ما إذا كان التحول الميكروبي يمثل خطورة على الإنسان .

الــتفاعل العكسي – فقد المثللة demethylation– قد يؤدي إلى تنشيط كذلك مؤيدا بحقــيقة أن فقد المثللة لمركب دايفيناميد لإنتاج المونوميثيل ومركب ٢,٢–دايفينيل أسيتاميد غيــر المــثللة بواسطة الفطر ترايكودرما فيريدي والفطر أسبرجيللس كانديس الذي تحول بــادئ غير سام إلى توكسينات نباتية phytotoxins (Kesner and Ries, 1967) وقد لوحظ تحول مشابه في التربة المعاملة بالدايفينيل أميد (Golab er al., 1968) .

$$RN(CH_3)_2 \longrightarrow RN(CH_3)H \longrightarrow RNH_2$$

لقــد لــوحظ تنشــيط آخر لإنتاج توكسين نباتي من بادئ غير ضار في التربة وفي مــزارع بكتريا بسيدوموناس بتريفيسيانس . التفاعل يتمثل في تحول الفا – أمينو – ٦,٢ دايكلوروبنزالدوكسين إلى ٦,٢–دايكلوروبنزونتريل .

هــناك مســرطنات عديدة أخرى تنتج ميكروبيا . كمثال المسرطنات ١,١ و ٢,١– دايميثــيل هيدرازين التي تنتج خلال الانهيار الحيوي اللاهوائي للمادة المفرقعة المعروفة RDX (الشكل ٣–١٣) (McCormick et al., 1981) .

فــي بعض الأحيان لا يؤدي التحول الميكروبي نفسه إلى خلق مادة سامة . هذا ولو أن المنــتج يمكــن أن يكون ذات أهمية صحية أو بيئية لأنه يدخل في تفاعل غير حيوي يــؤدي إلــى تكوين مادة ضارة . هذا الوضع حقيقي مع المركبات التي يحدث لها كلورة بســبب معاملــة الماء بالكلور للاستهلاك الآدمي . كمثال لهذه المشكلة تحول الدوروسيل

سلفات بواسطة بكتريا القمامة إلى حامض أسيتوأسيتيك والأخير يتحول لإنتاج الكلوروفورم وهو سام عندما يعامل الماء بالكلور (Itoh et al., 1985) .

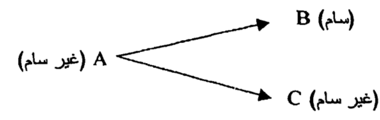
الأمثلة التي دكرت في هذا المقام تمثل تنشيط من مفهوم عقلاني حيث يكون المركب الـناتج الأكثر سمية من البادئ . هدا ولو أن الكائنات الدقيقة قد تزيد من تعرض الكائنات الحساسة للسموم ليس فقط لأنها تكون نواتج تمثيل أكثر ضررا ولكن لأنها تغير من حركة أو ثـبات المـركبات السـامة كذلك . الناتج الميكروبي في الغالب يكون أكثر حركة وفي بعض الأحيان أكثر ثباتا من الجزيء الأصلي والناتج وليس المركب الأصلي قد يوجد في المـاء الأرضـي تحـت التربة التي تلقت البادئ أو في التربة بعد فترة طويلة من اختفاء المـركب الأصـلي . فـي هذا الطريق فإن التعرض يمكن أن يحفز ويطول . لذلك فإن الديلدرين يظل ثابتا لفترة طويلة بعد استخدام الالدرين في التربة وبعد تمثيله ومن ثم يكون مصـدر لـتلوث علـى المدى البعيد . مع مركب ن-نيتروديميثيل أمين الذي يتكون من الدايميثيل أمين ليس التحول فقط هو الذي يؤدي إلى ظهور المسرطن القوي ولكن مركب النيتـروزو يتحـرك خلال التربة في المياه الأرضية ويحمل مع الماء الأرضي المنساب ويظـل ثابـت لمدة طويلة وهذا على خلاف نقص الضرر وقلة الحركة وتكرارية حدوث الانهيار الحيوي السريع للبادئ الأمين .

O_2N-N ... N-NO_2 (ring) , N-NO_2 ⟶ $(CH_3)_2N\text{-}NH_2 + CH_3NHNHCH_3$

شكل (٣-١٣) : الانهيار الحيوي لمركب RDX

التعطيل أو التبطيل أو فقد السمية Defuring

المـركب القابـل للتنشيط يكون له أضرار صحية وبيئية إذا دخل في هذا النوع من الـتفاعل . هذا ولو أن الكائنات الدقيقة حولت هذا الوسيط إلى ناتج تمثيل مختلف هو نفسه غيـر ضار ولا يتعرض للتنشيط ومن ثم فإن المشكلة التي تحدث من الوسيط الابتدائي لن تحدث . المركب (A) يتحول إلى (C) وليس (B) كما في الشكل :



تشـــبيهها بالقنـــبلة التـــي تنفجـــر فقط عندما يشعل الفتيل وهذه الظاهرة يطلق عليها التعطيل.

التعطـــيل يمثل جيداً بواسطة بعض المبيدات التي تتعرض للتنشيط . من بين مبيدات الحشائش من مجموعة الفينوكسي يحدث تنشيط لمبيد ٤-(٢,٤-دب) عندما يحدث له أكسدة - بيـــتا لإنـــتاج ٢,٤-د . لذلك فإن البكتريا التي تكسر الجزيء عن طريق إزالة حامض البيوتيـــريك من السلسلة الجانبية لتحرير ٢,٤-دايكلوروفينول في المزرعة (MCRae et al., 1963) تقوم بتعطيل الجزيء (الشكل ٣-١٤) . الديازينون ينشط عندما تتحول P=S إلـــى P=O ولكـــن تكسيره إلى ٢-أيزوبروبيل-٤-ميثيل-٦-هيدروكسي بيريميدين وداي اثيل ثيوفوسفات في التربة وفي المزرعة الميكروبية قيل على نفس المنوال تعطيل (الشكل ٣-١٤) . لقـــد ســـجلت حالات تعطيل كذلك في عدد من المبيدات الحشرية الأخرى التي تنشـــط بواســـطة تحـــويل P=S إلـــى P=O وكمثال عندما يتكسر جزيء أو كل جزيء الباراثيون أو الملاثيون في المزارع البكتيرية أو يتكسر الدايمثوات في التربة قبل أن ينشط المركب .

شكل (٣-١٤) : تعطيل مبيدي ٤-(٢,٤-دب) والديازينون

التغير في طيف السمية Change in toxicity spectrum

في بعض الحالات يتحول المركب الضار إلى مجموعة واحدة من الكائنات الحية إلى جزيء يحدث ضرر لمجموعة أخرى من الكائنات الحية . ولو أن هذا التغير في طيف أو مـدى السـمية لا ترقـى لمـا يطلق عليه التنشيط بشكل دقيق ولكن مازال يعتبر تنشيط للمجمـوعة الثانـية من الكائنات لأن المادة التي كانت في الأصل غير ضارة تتحول إلى صورة ضارة لها .

مـن أكثـر حـالات التغير في مدى السمية ما حدث في الزراعة اليابانية . كحول بنـتاكلور بنزيل هو مركب يتم تحمله بواسطة العديد من أنواع النباتات حتى مع تركيزات أكبر من ٢٠٠٠ مللجم/كجم وقد أدخل لمكافحة المرض الفطري الذي يصيب نباتات الأرز وهو مرض لفحة الأرز . هذا ولو أنه بعد سنتان من الاستخدام لوحظت سمية على نباتات الطماطم والخيار والبطيخ خاصة في الحقول التي أضيف إليها قش الأرز إلى الأرض في العام السابق . كنتيجة للفقد الملحوظ في المحصول وجد أن كحول بنتا كلوروبنزيل تحول فـي التـربة إلى بنتا – ٦،٤،٣،٢ و/أو ٦،٥،٣،٢-تترا و ٦،٤،٢-ترايكلوروبنزويك اسيد وجمـيع هـذه المـركبات حتى مع تركيزات متناهية في الصغر سامة للعديد من الأنواع النباتية . كنتيجة لهذه التحولات فإن إنتاج وتسويق بنتاكلوروبنزيل الكحول توقف في الحال (Inside, 1972) .

لقـد تـم وصـف العديد من الأمثلة الأخرى التي حدث فيها تغير في مدى أو طيف السـمية مـع فرضية أنها تحدث بواسطة النشاط الميكروبي (جدول ٣-١) . هذا ولو أن بعـض الـتحولات الموضـحة تحـدث لاحـيويا abiotic . علـى خلاف حالة كحول بنتاكلوروبنـزيل فإن الحالات المذكورة غير معروف أنها تحدث ضرر للأنواع الحساسة فـي الطبيعة . مع المركبات الأخرى فإن كلا المركب الأصلي وواحد أو أكثر من نواتج تمثيله سامة لنوع واحد . لذلك فإن الاترازين يحدث له فقد الايثل deethylated في التربة وكلا المركب الأصلي وناتج التمثيل تكون سامة على النبتات (Sirons et al., 1973) ، كمـا أن مبـيد الحشائش ٦،٢-دايكلورو بنزونتريل (دايكلوبينيل) يمثل ميكروبيولوجيا في التـربة لإنتاج ٦،٢-دايكلوروبنزاميد وكلا البادئ والناتج سامة على النباتات (Verloop, 1972) . الـتحول الميكروبي لمركب أفيرفلتين B_{23} إلى مشتق ٢٣-كيتو في التربة يمثل تحول مبيد نيماتودي واحد إلى أخر وفي بعض الحالات الموضحة يكون المنتج السام أكثر ثـباتا عن المركب الكيميائي الأصلي (Gullo et al., 1983) . توجد أنواع من المبيدات الفطـرية تتحول ميكروبيولوجيا إلى مواد بنفسها مضادات للفطريات وكمثال مبيد بينوميل

الـذي يـتحول إلــى مضـــاد الفطريات بنزيميدازول كاربامبل آسيد ميثيل إستر بواسطة saecharonyces cervisiae (Clemons and Sisler, 1969) كمــا أن العديـد مــن الكائنات الدقيقة تحول المبيد الفطري ترايايديميفون إلى الترايايديمينول السام (Deas et al., 1986) كمــا قام الفطر ثيوروسبوا كراسا بتحويل المبيد الفطري كابتان إلى مضاد الفطر الكــربونيل ســلفيد Somers et al., 1967)) . هــذه التحولات لمضاد الفطر إلى مضاد للفطــر وصف في المزارع الميكروبية ولكن الانهيار الحيوي للمبيد الفطري كلوروثالونيل إلـــى المبـيد الفطـــري ١,٣-دايكـربوميل-٦,٥,٤,٢ تترا كلوروبنزين يحدث في التربة . (Rouchaud et al., 1988)

جدول (٣-١) : تغيرات طيف السمية التي تحدث من التحولات الكيميائية .

Reference	Reaction التفاعل	العملية	Process
Odeyemi and Alexander (1977)	Thiram to dimethylamine	من مضاد فطري إلى بادئ مسرطن	Antifungal to carcinogen precursor
Day (1991(	DDT to 1.1-dichloro-*bis*(4-chlorophenyl) ethane	من مبيد حشري إلى سم على السمك	Insecticide to fish toxin
Matsumura et al., (1971)	DDT to 1.1-dichloro-*bis*(4-chlorophenyl) ethane	من مبيد حشري إلى مبيد أكاروسي	Insecticide to acaricide
George et al., (1992)	2.4.5-T to 2.4.5-trichlorophenol	من مبيد حشائش إلى منتج سام جينيا	Herbicide to genotoxic product
Prasad (1970)	Propanil to 3.3' , 4.4'-tetrachloroazobenzene		

المخاطر من الانهيار الحيوي Risks from biodegradation :

مــن الواضح أن العديد من نواتج التمثيل الضارة تخلق ميكروبيولوجيا في العديد من أنـــواع البيــئات . هذه المنتجات قد تمثل خطورة واضحة وكبيرة على الصحة والنمو أو عنفوانـــية الإنســـان وأنـــواع مـــن الحيوانات والنباتات . من رؤية هذه التحولات كانت الدراســات عـــن مسارات تكسير المواد الضارة في البيئات الطبيعية ذات أهمية خاصة .

ليس كافياً أن نقوم بقياس ثبات واختفاء المادة الأصلية . ما هي الكائنات الدقيقة التي تجعل مـن المـركب الكيميائي ذات أهمية كبيرة على صحة الإنسان والإنتاج الزراعي أو تعداد الكائنات الحية في النظم البيئية الطبيعية .

يعبـر عـن هـذه الرؤى في الغالب بواسطة مموني التكنولوجيا purveyors وهذه التكنولوجـيا ليسـت مفيدة فقط ولكنها بدون خطورة أيضاً . سواء كانت هذه الرؤية محل الاعـتقاد الحقيقـي أو تناصر قضية تحقيق الثقة عن أنه لا بديل عن حقيقة صعوبة تقييم استخدام التكنولوجيا .

كـل تكنولوجـيا جديدة لها مخاطر . هذه المخاطر قد تكون صغيرة أو كبيرة ولكنها توجد بأي حال من الأحوال . تحديد وتوصيف العوامل أو النواحي المرتبطة بالخطر تعتبر الخطوة الأولى لتقليل أو تجنب المخاطر . في أمثلة عمليات التنشيط التي تناولناها في هذا المقـام تم مناقشة هذه المخاطر . هذه الإصدارات ليست كافية ومع تعلم الكثير أو الأكثر حـول الخطـورة المـرتبطة بنواتج التمثيل الميكروبية يكون في الإمكان وضع اقترابات لتفادي حدوثها أو تقليل تركيزاتها .

نـاتج التمثـيل ذات النشاط الحيوي الذي يتكون من السم ليس دائماً سام . في بعض الأحـيان قـد يكـون تنشـيطي . تحول المركبات السامة إلى منشطات وجدت على وجه الخصوص للمركبات الأصلية السامة على النباتات . كمثال مبيدات الحشائش DNOC و ٢،٤-د يـتحول كـل منها إلى نواتج هدم تنشيط نمو النباتات ولكن تعريف نواتج التمثيل المنشطة لم تحدد بعد .

REFERENCES

Abrahamsson, K., Ekdahl, A., Collen, J., and Pedersen, M., Limnol. Oreanogy 40, 1321-1326 (1995).

Aldridge, W.N., and Brown, A.W., in "The Biological Alkylation of Heavy Elements" (P.J. Craig and F. Glockling, eds.), pp. 147-163. Royal Society of Chemistry, London, 1988.

Ayanaba, A., Verstraete, W., and Alexander, M., J. Natl. Cancer Inst. (U.S.) 50, 811-813 (1973).

Beogni, J.J., Jr., and Lawrence, A.W. J. Water Pollut. Control Fed. 47, 135-152 (1975).

Braman, R.S., in Arsenical Pesticides (E.,A. Woolson, ed.), pp. 108-123. American Chemical Society, Washington, DC, 1975.

Brewer, W.S., Draper, A.C., III, and Wey, S.S., Environ. Pollut. Ser. B 1, 37-83 (1980).

Bruinsman, J., Plant Soil 12, 249-258 (1982).

Cerniglia, C.E., Kelly, D.W., Freeman, J.P., and Miller, D.W., Chem. Biol. Interact. 57, 203-216 (1986).

Clapp, D.W., Naylor, D.V., and Lewis, G.C., J. Environ. Qual. 5, 207-208 (1976).

Collins-Thompson, D./L., Sen, N.P., Aris, B., and Schwinghamer, L., Can. J. Microbiol. 18, 1968-1971 (1972).

Day, K.E., in Pesticide Transformation Products (L. Somasundaram and J.R. Coats, eds.) pp. 217-241. American Chemical Society, Washington, DC, 1991.

Deas, A.H.B., Carter, G.A., Clark, T., Clifford, D.R., and James, C.S., Pestic. Biochem. Physiol. 26, 10-21 (1986).

de Jong, E., Field, J.A., Spinnler, H.E., Wijnberg, J.B.P.A., and De Bont, J.A.M., Appl. Environ. Microbiol. 60, 264-270 (1994).

Duffy, J.R., and Wong, N., J. Agric. Food Chem. 15, 457-464 (1967).

El Beit, I.O.DS., Wheelock, J.V., and Cotton, D.E. Int. J. Environ. Stud. 12, 215-225 (1978).

Field, J.A., Verhagen, F.J.M., and de Jong, E., Trends Biotechnol. 13, 451-456 (1995).

Flodin, C., Johansson, E., Boren, H., Grimvall, A., Dahlman, O., and Morck, R., Environ. Sci. technol. 31, 2464-2468 (1997).

Golab, T., Gramlich, J.V., and Probst, G.W., Abstr. Pap., 155th Meet., Am. Chem., soc., San Francisco, Abstr. No. A-50 (1968).

Gutenmann, W.H., Loos, M.A., Alexander, M., and Lisk, D.J., Soil Sci. soc. Am. Proc. 28, 205-207 (1964).

Haiber, G., Jacob, G., Niedan, V., Knkusi, G., and Scholer, H.F., Chemosphere 33, 839-839 (1996).

Hatzois, K.K., and Penner, D., Metabolism of Herbicides in Higher Plants. Burgess Publ. co., Minneapolis MN, 1982.

Ishida, M., in "Environmental Toxicology of pesticides" (F.M. Matsumura, G.M. Boush, and T. Misato, eds.), pp. 281-306. Academic Press, New York, 1972.

Sirons, C.J., Frank, R., and Sawyer, T., J. Agric. Food Chem. 21, 1016-1020 (1973).

Svenson, A., Kjeller, L.-O., and Rappe, C., Environ. Sci. technol. 23, 900-902 (1989).

Tanaka, Y., Iwasaki, H., and Kitamori, S., Water Sci. technol. 34, 15-20 (1996).

Taylor, H.F., and Wain, R.L., Proc. R. Soc. London, Ser. B. 156, 172-186 (1962).

Verloop, A., Residue Rev. 43, 55-103 (1972).

Vlasenko, N.L., Zhuravleva, I.L., Terenina, M.B., Golovnya, R.V., and Ilnitskii, A.P., Gig. Sanit. 11, 15-17 (1981).

Wannstedt, C., Rotella, D, and Siuda, J.F., Bull. Environ. Contam. Toxicol. 44, 282-287 (1990).

Wilson, B.H., Smith, G.B., and Rees, J.F., Environ. Sci. technol. 20, 997-1002 (1986).

Yordy, J.R., and Alexander, M., J. Environ. Qual. 10, 266-270 (1981).

Zwickenpflug, W., and Richter, E., J. Agric. Food Chem. 42, 2333-2337 (1994).

الباب الرابع

حركية الانهيار الحيوي للملوثات العضوية والحدود الحرجة لمغذيات الكائنات الدقيقة

أولاً : حركية المبيدات والملوثات البيئية Kinetics :

المعلوماتية عن حركية الانهيار الحيوية ضرورية لتقييم ثبات الملوثات العضوية وتقويم تعرض الإنسان والحيوانات والنباتات . بمجرد بدأ انهيار المركب الكيميائي فإن الكمية التي تختفي مع الوقت وشكل منحنى الاختفاء ستكون وظيفة المركب الكيميائي محل التساؤل وتركيزه والكائن الحي المسئول وأنواع العوامل البيئية. المعلومات عن الحركية في منتهى الأهمية لأنها تحدد تركيز المركب الذي يتبقى عند أي وقت ويسمح بالتنبؤ بمستويات التي يمثل للتواجد عند أي وقت في المستقبل وبما يسمح بتقويم ما إذا كان المركب الكيميائي يقل قبل أن ينتقل إلى الموقع الذي يتعرض فيه الإنسان والحيوانات والنباتات . هذه المعلوماتية ضرورية لتقويم شدة الخطر المرتبط مع تعرض الأفراد الحساسة والأنواع للمركب .

لقد ركزت بحوث الحركيات على موضوعان . الأول يتمثل في تقويم العوامل التي تؤثر على كميات المركب الذي يتحول مع كل وحدة زمنية . في هذا الخصوص توجد معلومات كثيرة متاحة عن تأثير درجة الحرارة والحموضة ورطوبة التربة وغيرها من مصادر الكربون على معدلات التحول . الموضوع الثاني يتمثل في تحديد أشكال المنحنيات التي تعبر عن التحول وتقييم أي من نظم الانهيار أفضل توافقا مع تمثيل الكيميائيات محل الاعتبار في المزرعة الميكروبية وفي الميكروبات المعملية أو عند الضرورة في الحقل . الموضوع الثاني هو مجال التناول في هذا المقام .

في العديد من الحالات تأتت المعلومات عن الحركية من تقييم فقد الجزيء الأصلي فقط . لقد كان ذلك مضموناً مع السموم التي تحطمت تأثيراتها التثبيطية بشكل كامل نتيجة للتفاعل الإنزيمي الأول أو في تتابعات التمثيل والتي لا يحدث معها تراكم لهذه المواد الوسيطة . لا يمكن ضمان هذه الإحداث في حالة حدوث تراكم للمواد الوسيطة خاصة إذا كانت سامة أو إذا كانت أضرارها مازالت واجبة التقييم . في حالات أخرى جاءت المعلومات من اختبارات معدنة mineralization للمركبات ولو أن المعدنة تعكس فقد السمية حيث أن نظام اختفاء السمية من البيئة الطبيعية يكون مختلف عن نظام تحول

الجــزيء العضوي إلى منتجات غير عضوية . لسوء الحظ لم يعطي الاهتمام بالضرورة لحركيات الخطوات المختلفة في التحولات في الطبيعة والتي تؤدي إلى تراكم المنتج .

لقد اقترحت العديد من النماذج كي تمثل حركيات الانهيار الحيوي . فهم متى تستخدم هــذه الــنماذج ولماذا قد تفشل في وصف البيانات التي تتطلب معرفة الأساسيات النظرية لهــذه النماذج . في الشائع تستخدم النماذج لتمثيل البيانات من التقييم والانهيار الحيوي من مفهوم رياضي أو نظري .

دراســة حــركيات الانهــيار الحيوي في البيئات الطبيعية في الغالب رياضي يعكس المستوى الابتدائي الأولي للمعلوماتية حول مجاميع الميكروبات والنشاط في هذه البيئات . من أمثلة الاقتراب الرياضي هو نموذج معدل القوة (Hamaker, 1972) .

$$-dC / dt = kC^n, \quad \text{(1) ....}$$

حــيث C تساوي تركيز الوسيط substrate ، t تمثل الوقت ، k ثابت معدل اختفاء المــركب ، " عبارة عن معيار التوافق . هذا النموذج يمكن أن يتوافق مع منحنيات اختفاء الوســيط أو بواسطة تغيير k , n حتى نحصل على توافق جيد . من هذه المعادلة تأكد أن المعــدل يتناســب مــع قــوة تركيــز الوسيط . قانون القوة – المعدل يقدم أساس مقارنة المنحنــيات المختلفة ولكنه لا يعطي مؤشر لأسباب الأشكال . لذلك فإن هذا النموذج ليس عــنده مقومات التنبؤ . بالإضافة إلى ذلك فإن الباحثين المهتمين بالنماذج لا يشيرون دائما ما إذا كان النموذج الذي يستخدمونه ذات أساس نظري أو هو نموذج رياضي بسيط ، وما إذا كانــت الثوابت في المعادلة ذات معنى طبيعي أو هي معايير متوافقة (Bazin et al., 1976) .

من الاقترابات المناسبة عن حركية الانهيار الحيوي ما يتمثل في اعتبار مزرعة نقية ذات مجمــوع بكتيــري منفــرد حيث تنمو وتهدم مركب كيميائي مفرد عضوي ذائب مع فرضية عدم وجود حواجز بين الوسيط والخلايا .

العمليات المرتبطة بالنمو process linked to growth

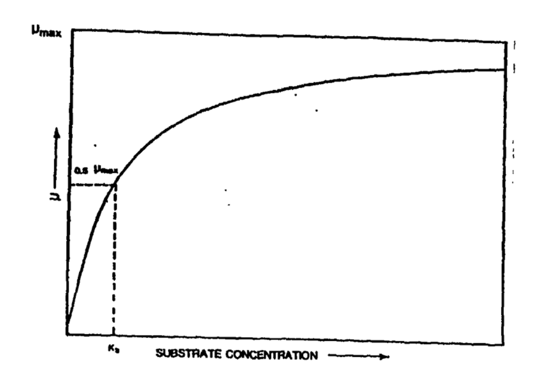
الانهيار الحيوي لوسيط عضوي خاص قد يجرى بواسطة الكائنات الدقيقة التي : أ- تــنمو على حساب الوسيط هذا وتستخدمه كمصدر للكربون والطاقة وربما عنصر مغذي أخر للتكاثر ، ب- النمو على حساب مادة مغذية عضوية أخرى تستخدم كمصدر للكربون والطاقــة أو كلاهمـــا عن طريق تمثيل الوسيط محل الاهتمام (ولو أنها لا تستخدم لتوفير معدات البناء اللازمة لبناء الخلية) ، أو ج- لا تنمو مع تمثيل المركب محل الاهتمام .

فـــي هـــذا المقام سوف نأخذ في الاعتبار مجموع خلايا نوع واحد من البكتريا مع اســـتخدام مركب عضوي خاص كمصدر للكربون والطاقة . لتبسيط العرض نفترض أن الجـــزيء العضوي ذائب في الماء وغير سام وأن الكائن الحي ينمو في بيئة سائلة جيدة الـــتهوية وأن المغـــذيات غير العضوية وعوامل النمو المطلوبة بواسطة البكتريا موجودة بكميات زائدة عن احتياج الكائن . عند التركيزات المنخفضة من الكربون ومصدر الطاقة فإن معدل نمو الكائن يكون بطيئاً بسبب محدودية مع المستوى المنخفض من الوسيط . إذا تم تحضين وحقن الكائن في دوارق تحتوي على تركيزات زائدة من مركب الكربون فإن معـــدل الـــنمو سوف يزداد في تناسب مع الزيادة في التركيز أعلى من المستوى العالي المناســـب من الوسيط فإن معدل النمو لا يرتفع بشكل ملحوظ مع زيادة التركيزات . في النهاية وعند مستوى مرتفع بشكل مناسب فإن معدل النمو لا يزداد مع الزيادة المتقدمة في التركيز . لقد وضع Monod (1949) نموذج رياضي لهذه العلاقة ويكتب بشيوع كالآتي :

$$M = \frac{\mu \max S}{Ks + S'} \qquad (2)$$

حيث μ تمثل معدل النمو الخاص للبكتريا ، Umax هو معدل النمو الخاص الأقصى (التي تحدث عند المدى الأعلى من تركيزات الوسيط) ، S تمثل تركيز الوسيط ، ks تمثل الـــثابت الـــذي يمـــثل تركيـــز الوسيط التي يكون عندها يكون معدل النمو نصف المعدل الأقصى . التعبير عن معادلة Monod تمثل بيانيا والمنحنى زائدي المقطع hyperbolic موضـــح فـــي الشكل (٤-١) . قيمة ks تمثل مقدرة الكائن على النمو مع تعضيد المغذي العضوي والقيمة القليلة تعني مقدرة أكبر للبكتريا مع هذا الجزيء .

قـــيم ks تمـــتد فيما يفوق مدى معتبر . مع البكتريا الغروية فإن قيمة ks تختلف مع الوسائل المختلفة مع الوسيط المفرد فإن القيمة تعتمد على البكتريا . بالإضافة إلى ذلك فإن الكـــائن الدقـــيق الفردي قد يكون له قيمة ks مع تركيز وسيط قليل وأخر عند التركيزات العالـــية . بعـــض القيم موضحة في الجدول (٤-١) . من هذه البيانات يتأكد في الحال أن القـــيم تخـــتلف بشـــكل كبير لا يمكن عمل تعميم من أول نظرة . لقد وجد أن البكتريا في البيئات الغنية بالغذاء في الغالب لها قيم ks أعلى عن تلك الخاصة بالبيئات ذات المستويات المنخفضة من المكونات العضوية . الجدول (٤-١) يوضح ks للتمثيل في المياه الطبيعية مع بيانات يحتمل أن تمثل الأنواع في عينات الماء التي تمثل وبسرعة عن معظم الجزيء المضـــاف . مـــن الســـوء ذكـــر أن تركيـــزات مصدر الكربون الشائع تتضمن المزرعة الميكروبية يكون أعلى كثيرا عن القيم المسجلة عن ks .



شكل (٤-١) : العلاقة بين معدل نمو البكتريا وتركيز مصدر الكربون المعضد لنموها

جدول (٤-١) : قيم ks للبكتريا وعينات الماء .

Substrate	Organism or sample	Ks value (mg/liter)	Reference
Glucose	*Flavobacterium* 1	0.0071	Van Der Kooji and
	Flavobacterium 2	29.1314	Hijnen (1981
	River water	26	Ishida et al., (1982)
			Larson (1980)
Glutamate	*Aeromonas* sp.	0.163, 1.3	Ishida et al., (1982)
Maltose	*Butyrivibrio fibrisolens*	2.1	Russell and Bladwin (1979)
Xylose	*B. fibrisolvens*	55	Russell and Bladwin (1979)
m-Cresol	Natural water	0.0006-0.0018	Bartholomew and Pfaender (1983)
Chlorobenzene	Natural water	0.0010-0.0051	Bartholomew and Pfaender (1983)
NTA	Natural water	0.060-0.170	Bartholomew and Pfaender (1983)
Phenol	Waster water	1.3-270	Rozich et al., (1985)

قيم ks الاثنين أو ثوابت القدرة قد تتأكد مع وسيط منفرد في كلا المزارع النقية وفي المجتمعات الميكروبية . القيمة من المزارع النقية تكون منخفضة لحد ما (مما يعني مقدرة عالــية) في مدى أقل من ٢٠ ميكروجرام/ لتر والأخرى قد تكون عالية (مقدرة منخفضة) وفــي مــدى مــن ١ وحتى ١٠ ميكروجرام/لتر . لقد لوحظت قيمتان لثوابت المقدرة مع الكائنات الدقيقة في مياه البحيرة التي تهدم الفينول والتركيزات التي يكون عندها المعدلات نصــف القصوى (μmax ٠,٥) تساوي حوالي ٥ وحتى ٤٠٠ ميكروجرام/لتر (Jones and Alexander, 1986) . في عينات البيئة الطبيعية فإن وجود أكثر من ثابت للمقدرة قــد تعكــس نشاط مجموع منفرد أو كبدائل أنواع مختلفة ذات مقدرة غير متشابهة لنفس الجزيء العضوي . دراسات مشابهة على معلقات الأفلام الحيوية من مياه النهر أوضحت أن أكثــر من ks واحد قد يوصف ويحدد انهيار ٤-كلوروفينول والجلوكوز في عينة بيئية منفردة (Lewis et al., 1988) .

تحــت بعــض الظروف لا تكون مركبات Monod دقيقة لوصف نمو البكتريا على الوســائط الذائــبة في المزرعة النقية (Koch and Wong, 1982) . هذه الشذوذ غير معــروفة بشكل عريض وقد يفترض أنها غير شائعة . لقد تمت الإشارة إلى أن المركبات قــد تكــون غير مناسبة مع المواد الوسيطة التي تمتص أو غير الذائبة أو السامة حتى مع المزارع النقية .

عــندما تنمو البكتريا في مزرعة نقية تحتوي على مصدر كربون بتركيز يزيد كثيرا عــن ks فــإن معظم الفترة خلال دورة النمو تحدث بدون انخفاض مستوى الوسيط بشكل كبير يؤثر على معدل النمو . لذلك فإن معدل انهيار الوسيط بوضوح بواسطة تركيزه حتى يختفي كلية . خلال هذه الفترة وعندما يكون تركيز مصدر الكربون (وربما المواد المغذية الأخــرى) في زيادة فإن الوقت لخلية واحدة للانقسام لإعطاء اثنان والاثنان تنقسم لتعطي أربعــة والأربعة تعطي ثمانية وهكذا في ثبات أو معدل ثابت . لذلك فإنه مع الخلايا التي تتضــاعف بالانشــطار الزوجي فإن كثافة المجموع تزداد في اضطراد هندسي وفي حالة المغذيات غير المحدودة فإن فترة الوقت الثابتة بين كل تضاعف يحدث . يمكن التعبير عن هذه العلاقة رياضيا على النحو التالي :

$$No(2^n) = N, \quad \text{.......... (3)}$$

حــيث No تمثل العدد الابتدائي للخلايا ، N = عدد الخلايا بعد الانقسامات ، n هذا قبل تضاعف أسي (لوغاريتمي) يمكن التعبير عنه كما يلي :

$$\ln N - \ln No = kt \quad \text{.......... (4)}$$

أو في لوغاريتم Log_{10} :

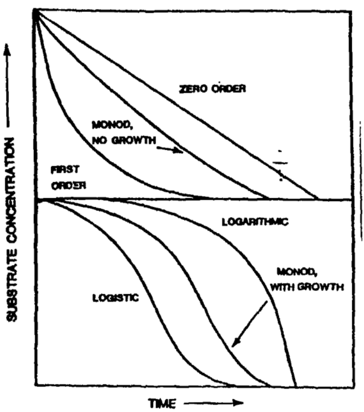
$$\text{(5) ....} \qquad Log\ N - log\ N_o = kt / 2.303,$$

حيث t تمثل الوقت ، k عبارة عن ثابت معدل النمو الخاص . مع إعادة الترتيب تصبح العلاقة :

$$\text{(6) ....} \qquad Log\ N = kt / 2.303 + Log\ N_o,$$

وعند تمثيل Log N في مقابل t ينتج خط مستقيم مع انحدار k/s والتقاطع No . خلال هذه المرحلة الأسية لنمو البكتريا فإن تمثيل عدد الخلايا في مقابل الوقت تعطي خط مستقيم (Neidhardt et al., 1990) .

إذا افترض أن كل خلية تقوم بتمثيل نفس كمية الوسيط العضوي خلال هذه المرحلة فإن تمثيل لوغاريتم كمية الوسيط التي حدث لها تمثيل (أو كمية الكربون الذي استرجع في الخلايا بالإضافة إلى جميع المنتجات) في مقابل الوقت سوف تعطي خط مستقيم كذلك . هذا لا يعني أن تمثيل لوغاريتم الوسيط المتبقي في مقابل الوقت تعطي خط مستقيم . شكل المنحنى الذي يعكس لوغاريتم النمو موضح في الشكل (٤-٢) .



شكل (٤ - ٢) : منحنيات اختفاء الكيميائيات التي تمثل بواسطة مركبات مختلفة (مأخوذة من Alexander عام ١٩٨٥ بتصريح من الجمعية الكيميائية الأمريكية)

فــي البداية يحدث بالتأكيد فقد قليل للمركب الكيميائي لأن كثافة الخلية قليلة ولكن ما أن تصــــبح كـتلة الخلايا كبيرة وتتضاعف آسيا يحدث فقد سريع للمركب الكيميائي في الحلقة. تحدث تضاعفات عديدة في حجم المجموع مع قليل أو عدم فقد مصدر الكربون . والكثيــر مــن الاخــتفاء قــد يعزي إلى التضاعفات الأخيرة القليلة في حجم المجموع . الحركيات اللوغاريتمية للوسيط يمكن التعبير عنها في صور مختلفة كما يلي :

$$Ds/dt = \mu max\ (30 + Xo\text{-}S) \quad \text{(7) ....}$$

وفي صورة التفاعل كما يلي :

$$S = So+Xo\ \text{"}1\text{-}exp(\mu max\ t)\text{"}$$

حــيث So تمــثل التركيز الابتدائي للوسيط ، s = تركيز الوسيط ، Xo تمثل كمية الوســيط المطلــوبة لإنتاج المجموع الابتدائي (Simkins and Alexander, 1980) . ظــروف الحــركية اللوغاريتمية تكون مقبولة عندما تتضاعف مجموع فردي من البكتريا وتكــون So أعلــى مــن ks (S >> ks) . الحــركيات اللوغاريتمية أكدت على اختفاء البنزوات في مزارع أنواع بسيدوموناس واتضح تكوين ثاني أكسيد الكربون (ك أ$_{٢}$^{١٤}) من مبيد ٢،٤-د المعلم على الكربون إشعاعيا الذي أضيف إلى التربة بتركيزات عالية .

حركيات النمو عند تركيزات الوسيط الابتدائية أقل كثيرا من ks حيث (So << ks) مخــتلفة بوضــوح . من الشكل (٤-١) تأكد أن معدل النمو ينخفض مع تركيزات الوسيط المنخفضـــة فـــي تتابع . لذلك فإنه عند تضاعف بكتريا إيشيريشيا كولاي في الوسط ذات مســتويات الجلوكــوز المنخفضـــة فــإن معــدل نموها كان متناسباً مع تركيز الجلوكوز (Shehata and Marr, 1971) . عــندما تتضــاعف المزرعة في الوسط مع مستويات الجلوكــوز المنخفضـــة هذه فإن الخلايا تستمر في الزيادة في العدد ولكن بسبب اضطراد نقــص تركيز الوسيط يحدث بطيء مضطرد في معدل النمو ومن ثم تطول الفترة بين كل تضـــاعف . في تباين مع المرحلة اللوغاريتمية والتي يكون فيها وقت التضاعف ثابت فإن الــنمو عند تركيز وسيط أقل من ks يتميز بطول وقت التضاعف المتزايد حتى مع ارتفاع عــدد الخلايــا . هذا يعرف بالنمو المنطقي logistic growth وحركيات هذا النظام من التضــاعف تتجلــى في حركيات اختفاء الوسيط إذا كانت كل خلية تقوم بالضرورة بتمثيل نفس كمية مصدر الكربون الخاص بها .

منحنــى الــنمو المنطقــي لاقــى اهتمام من رجالات إيكولوجية المجموع لعديد من الســنوات (Odum, 1971) المنحني المنطقي له شكل حرف S وهو متماثل حول نقطة

الإلـتفاء point of inflection . هذا يتأكد من تمثيل الحركيات المنطقية لاختفاء الوسيط (الشكل ٤-٢) . بسبب التركيز المنخفض للوسيط فانه قد تحدث زيادة محسوسة في أعداد الخلايــا عــندما يكــون حجم المجموع صغير ومن ثم فإن القليل من الوسيط والقليل من الخلايا ضرورية لهذا النظام من الانهيار الحيوي . الحركيات المنطقية يمكن أن تكتب في صورة مختلفة كما يلي :

$$-ds/dt = ds(so + xo - s) \quad \text{(9) ....}$$

أو في صورة تكامل كما يلي :

$$S = \frac{S_0 + X_0}{1 + (X_0/S_0)\exp[k(S_0 + X_0)t]} \quad \text{(10) ...}$$

حــيث μmax/ks=k . الحركيات المنطقية لوحظت مع معدنة ٢ ميكروجرام فينول وسبعة ميكروجرام ٤-نيتروفينول لكل لتر في ماء البحيرة (جونز والكسندر – ١٩٨٦) .

عــندما يتــبع النمو البكتيري المنطقي حركيات منطقية فإن المنحنى في الوقت الذي تــرتفع فيه الكثافة من ١٠ إلى ٩٠% من الكثافة القصوى للمجموع يمكن أن تكون مقارنة للخط المستقيم . لذلك فإنه عندما يكون التركيز الابتدائي للوسيط أقل من ks (so << ks) مــع وجــود خلايا قليلة تكون قادرة على استخدام هذا المركب الكيميائي كمصدر لكربون النمو فإنه ما يبدو أن حركيات خطية في الحقيقة ما هي إلا انعكاس للتحول المنطقي.

عــندما يكون التركيز الابتدائي للوسيط يقارب نفس قيمة ks (so = ks) لا تستخدم الحــركيات اللوغاريتمــية ولا المنطقية . الموقف يكون أكثر تعقيداً بسبب أن μ لا تعتمد مباشــرة على تركيز الوسيط (كما في حالة ما تكون so << ks) أو لا تعتمد بشكل كبير علــيها (كمــا في حالة ما تكون so >> ks) (الشكل ٤-١) . نظام اختفاء الوسيط في هذا المــدى مــن التركيــزات يطلــق عليه حركيات النمو لموندو وشكل منحنى فقد المركب الكيميائــي موضــح فــي الشــكل (٤-٢) . مونو مع حركيات النمو يمكن أن يعبر عنها رياضياً في صور مختلفة على النحو التالي :

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{max}\, S\,(S_0 + X_0 - S)}{K_s + S} \quad \text{(11) ...}$$

وفي صورة تكامل كما يلي :

$$K_s \ln (S/S_0) = (S_0 + X_0 + K_s) \ln (X/X_0) - (S_0 + X_0)\mu_{max}t, \quad (12) ...$$

حـيث x تساوي كمية الوسيط اللازمة لإنتاج كثافة المجموع . هذه الحركيات تصف تمثيل البنزوات بواسطة أنواع بسيدوموناس عند مستويات بنزوات قريبة من ks ومعدنة ٤ -نيتروفينول في مياه البحيرات (Jones and Alexander, 1986) .

مع التركيزات العالية فإن العديد من الملوثات تكون سامة للكثير من الكائنات الدقيقة التي تستخدمها كمصـادر للكربون . مع هذه الكيميائيات فإن العلاقة التقليدية بين معدل نمو البكتـريا وتركيز مصدرها للكربون كما هو موضح في الشكل (٤-١) لم يتحصل عليها . ولـو أن معدل النمو يزداد مع الزيادة ولكن التركيز الواطي للوسيط وعندما يصل التركيز لأعلـى فإن معدل النمو ينخفض مع ارتفاع مستوى الوسيط بعد ذلك . هذا الخفض نتيجة للفعـل المضاد للميكروبات للمركب الكيميائي . هذه العلاقة بين معدل النمو وتركيز المادة العضوية عالية السمية يمكن أن توصف Haldene لمعادلة Monod .

$$\mu = \frac{\mu_{max} S}{K_s + S + (S^2/K_1)}. \quad (13) ...$$

حـيث k_1 عـبارة عن ثابت التثبيط الذي يعكس خفض معدل النمو بواسطة الوسيط السـام . لقـد اسـتخدمت هذه المعادلة لوصف حركيات الفينول وتمثيل البنتاكلوروفينول بواسطة الكائنات الدقيقة Rozich et al., 1985)) .

الانهيار الحيوي بواسطة الكائنات غير النامية Nongrowthing organisms

كـي تنمو البكتريا بشكل جيد يجب أن تكون كمية الوسيط عالية بما فيه الكفاية لعدد الخلايـا النشطة على المركب بما يسمح بالعديد أو بكثير من التضاعف . إذا كانت كثافة خلايـا البكتـريا عالية نسبياً بالنسبة لتركيز الوسيط يكون من الممكن حدوث قليل أو عدم زيـادة فـي أعداد الخلايا . تحت هذه الظروف يمكن أن يأخذ البعض في الاعتبار ثلاثة

حـــالات : so >> ks ، so ~ ks ، so << ks . هــذه الحــركيات تحاكـــي التفاعلات الإنزيمية بسبب أن التضاعف لا يتضمن العملية . العلاقة بين معدل تفاعل الإنزيم وتركيز الوسيط لأن الإنزيم في الغالب يعبر عنه بواسطة معادلة Michaelis – Menten .

$$\nu = \frac{V_{max} S}{K_m + S} . \quad (14) ...$$

حيـــث v تســـاوي معدل التفاعل $vmax^s$ تمثل معدل التفاعل الأقصى ، km ثابت يطلـــق علـــيه ثابـــت ميخائـــيلس . المعادلة (١٤) تمثل نفس العلاقة كما هي مع معادلة Monod (معادلــــة ٢) وهي تختلف فقط في إحلال $vmax^s$ و kmax مع µ و µmax و ks علـــى التوالي . بالإضافة إلى ذلك فإن التمثيل البياني للمعادلة يكون هو نفسه كما في الشـــكل (٤-١) مـــع احـــلال r و Vmax و km مـــع µ و µmax و ks . الاختلاف الضـــروري الذي يوجد في حركيات ميخائيلس – منت يتمثل في أن كمية المادة المتفاعلة (الإنـــزيم) ثابـــتة بيـــنما في حركيات M فإن كمية المادة المتفاعلة (الخلايا) تزداد بسبب التكاثـــر الميكروبـــي . بســـبب أن حركيات ميخائيلس – منت وصفت على أساس المادة المتفاعلة على الثابتة فإن هذه الحركيات تكون مفيدة للخلايا غير النامية .

بالنظر للشكل (٤-١) ومع استخدام v و vmax و km في مكان µ و µmax و ks فإن حركيات الانهيار الحيوي بواسطة الخلايا غير النامية تصبح مؤكدة كدليل في الحال . مـــع التركيـــزات الابتدائية للوسيط الأعلى من km (so >> km) فإن المعدل لا ينخفض كثيراً حيث أن الخلايا تحول الوسيط العضوي والتي يتحرك في أقصى يمين المنحنى حتى نقطـــة اليســـار والتـــي لا تغيـــر كثيرا . بكلمات أخرى فإن المعدل يجب أن يكون ثابتا بالضـــرورة مع انخفاض التركيز من المستويات العالية إلى تركيزات أقل ولكنها مازالت أعلى من km . المعدل يكون خطي أو لاستخدام الاصطلاح من حركيات الكيميائيات فإنه يتـــبع حركيات المرتبة صفر Zero-order kinetics . على العكس عندما يكون تركيز الوســـيط الابتدائـــي أقـــل كثيرا من km (so << km) وتمثيل المركب يمضي لأقل من التركيـــز فإن المعدل يقل في نسبة أو تتاسب مع الخفض في تركيز الوسيط لأن المعدل ما هـــو إلا وظـــيفة مباشـــرة للتركيز . في هذه الحالة فإن المعدل ينخفض بشكل مستمر مع انخفـــاض مستوى الوسيط بسبب التمثيل الميكروبي . هذه العلاقة تعرف بحركيات المرتبة الأولى first order kinetics .

مع الخلايا غير النامية فإن الحركيات عندما تكون ks << so ، so ~ ks ، so >> ks يطلق عليها مرتبة الصفر zero-order . لا نمو Mondo وحركيات المرتبة الأولى .
يعبر عن الحركيات رياضيا على النحو التالي :

$$-ds/dt = k_1 s \qquad (15) \ldots\ldots\ldots$$

وصورة التكامل هي :

$$S = So \exp. (-k_1 t), \qquad (16) \ldots\ldots\ldots$$

حيث t هي الوقت ، s هي تركيز الوسيط عند الوقت t ، $k_1 = \mu max\ (xo/ks)$.
الاصطلاح k_1 يمثل ثابت معدل المرتبة الأولى ويعبر عنه في وحدات (الوقت)

بالنسبة لحركيات لا نمو Monod فلإن صورة التباين تكون :

$$-\frac{ds}{dt} = \frac{k_2\, s}{k_1 + s} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \ (١٧)$$

وصورة التكامل تكون : $k_2 \ln (s / so) + s - so = k_2 t$ .... (١٨)

حيث k_2 = Umax Xo

مع حركيات الرتبة الأولى فإن صورة التباين تكون :

$$-\frac{ds}{dt} = k2 \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \ (١٩)$$

وصورة التكامل تكون $s = so - k_2 t$ .... (٢٠)

فى حركيات الرتبة الأولى تفقد كمية ثابتة لكل وحدة وقت .

نظم الانهيار الحيوى التى تحدث مع الرتبة صفر ولا نمو Monod وحركيات الرتبة الأولى موضحة فى الشكل (٤-٣) .

للتعبير عن لا نمو مونود كما هو الحال مع حركيات ميخائيلس – منتن يتم إحلال K2 بواسطة Kon وتكون K_2 مساوية -Bo Vmax فى معادلات التباين و التكامل .
الاصطلاح Bo عبارة عن كثافة المجموع الابتدائى . حركيات ميخائيلس – منتن أ

وحـــركيات الخلايـــا غيـــر الناميـــةخلص إلى أنها تصف حركيات الانهيار الحيوى لمبيد بـــيكلورام فـــى التـــربة (Meikle et al., 1973) والتمثـــيل الابتدائى لمركب ٥,٣ – دايكلوربنـــزوات و ٤– أمينو – ٥,٣ – دايكلورونيتروات بواسطة مزرعة غنية لا هوائية تحـــول هذه الجزئيات إلى الميثان (Suflita et el, 1983) والرتبة الأولى ولا نمو مونود وحـــركيات الـــرتبة الأولى فى بعض الأحيان تصف بشكل أفضل معدنة الفينول فى حياة البحيرة (Jones and Alexander , 1986) .

الاصـــطلاحات الرتبة الأولى والصفر تأتى من الحركيات الخاصة بالكيميائيات . فى عملـــية الـــرتبة الأولـــى فإن المعدل يتناسب مع تركيز مادة متفاعلة منفردة ولغرض هذه المناقشـــة تعتبـــر المادة المتفاعلة هى الوسيط Substrate . عندما يتم تمثيل التركيز فى مقابـــل الوقت كما فى الشكل (٤–٢) فإن التركيز يتناقص بمعدل ثابت فى عمليات الرتبة صفر ولكنه يتناقص بسرعة فى البداية ثم ببطء أكثر فى عمليات الرتبة الأولى . كما ذكر قبلا تفقد كمية ثابتة لكل وحدة وقت فى تفاعلات التربة صفر ونسبة مئوية ثابتة تختفى لكل وحدة وقت فى تفاعلات الرتبة الأولى .

حركيات الرتبة صفر Zero – order kinetics

حركيات الرتبة صفر أو الانهيار الحيوى للوسائط العضوية (أو مستحضرات نواتج المـــركبات العضـــوية) لـــوحظت بشكل متكرر . تبعا للنظرية التى ذكرت قبلا فإن هذه المعـــدلات يجب أن نتأكد فى عمليات تتأثر بواسطة الخلايا غير النامية عندما تكون So >> K2 (أو So >> Km) ويبدو أنها تتأكد كذلك عندما تنمو البكتريا منطقيا بسبب أن S < Ks . التحول الخطى قد يحدث تحت الظروف التالية :

أ – المـــادة الغذائـــية التى تحدد نمو المجموع النشط تصبح متاحة بمعدل ثابت ولكن المعـــدل لا يقابل الاحتياج أو الحاجة الكلية للكائنات الحية . كمثال فإن العديد من البكتريا تنمو خطيا فى البيئة السائلة عندما يدخل الأكسجين المحلول بمعدل يحدد تضاعفها اللاحق (Brown , et al. 1988) . محدودية الأكسجين ($O2$) يحتمل أن تفسر لماذا تنمو بعض الفطريات فى الوسط مع تهوية إضافية تدخل فى مرحلة النمو اللحظى (Gillie , 1968) محدوديـــة الأكسجين هذه للانهيار الحيوى تميل للحدوث مع تركيزات عالية من الوسيط . حـــركيات الـــرتبة صـــفر تصـــف كـــذلك الانهيار الحيوى بواسطة مزرعة مخلوطة من الأنثراســـين فى التربة معمولة فى صورة عجينة ويفترض أن تكون نتيجة للمعدل الخلطى لتفرق الايدروكربون فى الوسط المائى .

ب- الكائنات الحية تستخدم دور بعض العناصر المغذية الضرورية أو عامل النمو . كمـــثال فإن إنتاج الميثان بواسطة Methano sarcina تتحول من معدل لوغاريتمى إلى معـــدل خطـــى عندما تستنزف الفوسفات فى الوسط (Archer , 1985) . من الأسباب الممكنة أن تركيز بعض الإنزيمات أو النظام الإنزيمى الضرورى للتضاعف المتقدم يكون ثابت (Monod , 1949) .

ج- حجـــم مجمـــوع الكائنات الحية ذات النشاط على المركب العضوى يصبح كبيرا نتـــيجة للإضـــافة الســـابقة للمركب الكيميائى وإدخال زيادة ثانية من المركب . تحت هذه الظـــروف فـــإن الكـــتلة الحيوية للمجموع الكبير فعلا قد لا يزداد حيث أنها تحطم وتهدم الـــزيادة الثانية مع فرضية أنه عند إضافة تركيز الإضافة الثانية يكون أعلى من Ks . لقد لـــوحظ ذلـــك عـــندما قامـــت المـــزرعة الغنـــية اللا هوائية التى تأقلمت إلى تمثيل ٣-كلوروبنـــزوات التـــى اســـتقبلت زيادة ثانية للمركب الكيميائى (Suflita et al, 1983) وعندما تم تعريض عينات تحت التربة بشكل متكرر لتركيزات عالية من التولوين .

د - المجموع ينمو على بعض مركبات الكربون التى لها ذوبانية منخفضة فى الماء والكمية فى المحلول المائى استهلكت كلية . أسباب هذا الوضع ليست واضحة حتى الآن . لقد سجل النمو الخطى للمزارع النقية من البكتريا والخميرة وأحيانا الفطر النامى أو ثلاثى ، رباعى ، خماسى ، سداسى والأوكتويكان (Thomas at al, 1986) وهى المادة التى تعـــرف بالشمع الرخو Slack wax الذى يحوى من ٧٠ إلى ٩٠% من البارافين الصلب ذات السلســـلة المســـتقيمة والكوليسيترول والبيتدسيتوستيرول والفينانثرين والايدركوبونات العطرية عديدة الحلقات البللورية أو المدمصة . هذا النمو الخطى فى المزرعة النقية يتبع تكـــراريا فترة نمو لوغاريتمى لأن المجموع الابتدائى الصغير للكائنات الدقيقة يحتمل أن يـــنمو أولا بشكل غير مقيد على المركب الكيميائى الذائب أو غيره من المغذيات العضوية الذائـــبة عندئذ وعندما تستنزف هذه المغذيات واستخدام المركب الكيميائى الذى لم يكن فى البداية فى المرحلة المائية .

لقد تمت الإشارة بشكل متكرر عن حركيات الرتبة صفر للانهيار الحيوى (جدول ٤ -٢) . بالإضافة إلى ذلك فإن المعدلات الخطية وجدت مع التركيـــزات متناهيـــة الصغر (١٠٢ بيكوجرام / لتر) والتى وبدون شك تكون تحـــت Ks وحتى التـــركيزات العالية (١٠ جـــم / لتـــر) والتى بدون شك أعلى من Ks . فى حالات قليلة فإن التحول التمثيل يكـــون فى مرتبة الصفر مع التركيزات العالية وفى التربة الأولى عند تركيزات منخفضة

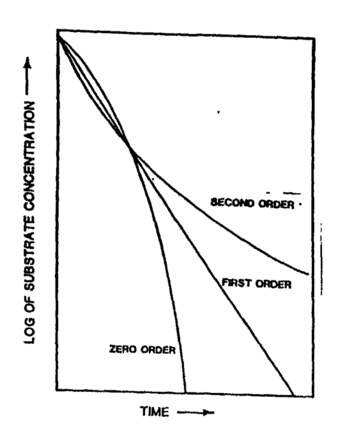
وكمـــثال معدنـــة الماليك هيدرازيد فى التربة (Helweg , 1975) أو معدنة الجلوكوز وكحول ايزوكسيلات الخطى فى مياه الخليج .

حركيات الرتبة الأولى First – order kinetics

الانهيار الحيوى من الرتبة الأولى يتوقع حدوثه عندما يكون تركيز المركب الكيميائى أقل من Ks (أو Km) والكائنات الدقيقة لا تزيد للوفرة ومن الممكن أن يكون ذلك لعدم تيســر كفاية من الكربون لتعضيد التضاعف أو بسبب أن بعض العوامل المغذية الأخرى غيــر كافية أو لا توجد . من الطرق الشائعة لتمثيل الحركيات من الرتبة الأولى هو تمثيل لوغاريــتم التركيز للمركب الكيميائى المتبقى (أو لوغاريتم S / So) كوظيفة للوقت وإذا كـــان الـــتفاعل مـــن التـــربة الأولى يتم الحصول على خط مستقيم (الشكل ٤ – ٣) . حـــركيات الـــرتبة الأولى تسمى فى بعض الأحيان حركيات نصف فترة الحياة لأن نصف كمـــية المـــركب اختفت فى الوقت t والنصف الأخر سيبقى حتى الوقت 2t والنصف مرة أخـــرى عـــند الوقت 3t . بكلمات أخرى إذا كانت نصف فترة الحياة ٢٠ يوم فإن الكمية المتبقـــية بعـــد ٢٠ ، ٤٠ ، ٦٠ ، ٨٠ يوم تساوى ٢/١ ، ٤/١ ، ٨/١ ، ١٦/١ من الكمية الابتدائية .

جدول (٤-٢) : المركبات التى تمثل بواسطة حركيات رتبة الصفر فى العينات من البيئات الطبيعية

Chemical	Concentration (per liter of water or kg of soil)	Environmenttal sample	Reference
1,1,1- Trichloroetha	100 mg	Biofilm	Wren and Rittman (1996)
Phenol	102 pg-10g	Lake water	Subba-Rao et al. (1982)
2,4 – D	1.5 ng	Lake water	Subta – Rao et al. (1982)
Amiline	5.7 ng-500 ug	Lake water	Subba – Rao et al. (1982)
Diethanolamine	21 ng	Scream water	Boethling and Alexander (1979)
Toluene	380 , 3900ng	Seawater	Button et al. (1981)
4,6-Dinitro -2-methylphenol	5-2500 ug	Soil	Hurle and pfefferkom (1972)
NTA	10,200 ug	Estuarine water	Pfaender et al. (1985)
Benzylamine	20,200 ug	Lake water	Subba – Rao et al. (1982)
Di (2- ethylhexyl) phthalate	21-200 ug	Lake water	Subba – Rao et al. (1982)
N-Nitrosodierhanolamine	54,940 ug	Lake water	Yordy and Alexander (1980)
	940 ug	Sewage	Yordy and Alexander (1980)
Glucose	1, 10 mg	Bay water	Vashon and Schwab (1982)
2,4 –D	25 – 100 mg	Aquatic	Hemmett and Faust (1969)
Glyphosate	90 mg	Soil	Torstensson and Aamisepp (1977)
Maleic hydrazide	120 mg	Soil	Helweg (1975)
Glucose	400 mg	Activated sludge	Gaudy et al. (1963)
Butyrate	1.15 g	Activated sludge	Mateles and Chian (1969)



شكل (٤-٣) : تمثيل لوغاريتم الوسيط المتبقى كوظيفة الوقت وهو تقليديا تفاعلات التربة الأولى والصفر والرتبة الثانية (مأخوذة من Hamaker , 1966) .

لقد لوحظت حركيات الرتبة الأولى مع تمثيل الجلوكوز بواسطة بكتريا سالمونيللا تيفيموسريم عند تركيز (٠,٤ ميكروجرام / لتر) وتحت ذلك تدعم النمو وبالنسبة للانهيار الحيوى لكمية ٢٠٠ ميكروجرام من الميثيل براثيون لكل لتر فى مياه البحار (Badewy and El- Dib , 1984) وكمية ٥,٣ ميكروجرام من المثيل باراثيون لكل لتر فى الرواسب اللا هوائية وكمية ٤ ملليجرام من الهكسازينون لكل كيلوجرام من التربة و ٠,٥ ميكروجرام فينول لكل لتر فى مياه البحيرات و ١,١,١ - ترايكلورو اثيان عند تركيز أعلى من واحد ملليجرام / لتر فى مفاعل الفيلم الحيوى المحقون بالبكتريا المؤكسدة للميثان (Arvin , 1991) وفى المعدنة اللاهوائية للهكساديكانول فى الحمأة المهضومة وتركيزات ٠,٠٤ وحتى ٤,٠ مللجم كلوروسلفيرون لكل كيلوجرام من التربة وتركيزات من ٠,٨٥ وحتى ١٤٠ ميكرجرام من ايزوكسيلات الكحول الخطى لكل لتر فى مياه الخليج وعدد من الكيميائيات الأخرى . العديد من النقد عن تحولات التربة الأولى لم تكن مقبولة

ولو أنها قد تكون صحيحة بسبب بيانات قليلة جداً تناولت تحديد الحركيات المناسبة والعديد تم رفضه لأن البيانات لا تتوافق مع التربة الأولى بشكل كافى .

حركيات الرتبة الأولى تستخدم بشيوع لوصف الانهيار الحيوى فى نماذج السلوك أو المـــآل البيئـــى لأنه يمكن التعبير رياضياً وبسهولة فى هذه النماذج . لسوء الحظ فإن هذا التوافق مع النماذج فى الغالب يأخذ السبق على معايير التقييم الأخرى ذات الأهمية الأكبر وأن القـــبول الأعمى لهذا النوع من الحركيات قد يؤدى إلى استنتاجات غير صحيحة عن ثـــبات الكيميائـــيات السامة . العديد من الباحثين يتمسكون بحركيات الرتبة الأولى بسبب سهولة تمثيل وتحليل البيانات وسهولة تمثيل لوغاريتم الكمية المتبقية من المركب الكيميائى فـــى مقابـــل الـــوقت على صورة خط مستقيم بصرف النظر عن تطابق الخط مع النقاط وسهولة التنبؤ بالتركيزات المستقبلية بمجرد تحديد الوقت اللازم لفقد نصف كمية المركب الكيميائى .

مـــن الأهمـــية التركيز على أن الملوث الذى يتبع هدمه حركيات الرتبة الأولى تظل ثابـــتة لمـــدة طـــويلة بعد تخطى نصف فترة الحياة لأن المستوى يقل باضطراد بمعدلات متناقصـــة . هذا فى توافق مع التحولات اللوغارتمية أو ذات الرتبة صفر والأولى تنتج أو تـــؤدى إلى فقد الكثير والكثير لكل وحدة زمن والأخير يؤدى إلى معدل ثابت حتى ينتهى المركب الكيميائى تماماً .

عند عمل نماذج للتنبؤ بالحركية تم استخدام حقيقة أنه عند تركيزات الوسيط الأقل من Ks فإن معدلات هدم الوسيط تكون من الرتبة الأولى والخلايا المسئولة عن الهدم لا تنمو لأى درجـــة محسوسة . فى البيئات المختلفة فإن ثوابت الرتبة الأولى وعدد الخلايا القادرة علـــى تمثل الوسيط تكون مختلفة . ولو أنه قد اقترح أنه لأغراض التنبؤ يمكن الاستخدام الخـــاص للقـــيمة المتحصـــل عليها بقسمة ثابت معدل الرتبة الأولى بواسطة عدد الخلايا الموجودة فى البيئات الطبيعية .

قد يقوم البعض بكتابة معادلة Monod على النحو التالى :

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{max} BS}{Y(K_s + S)},$$

حيث B تساوى كثافة الخلية البكتيرية و Y تساوى معامل الناتج أو عدد البكتريا لكل ملليجـــرام من الوسيط . عندما يكون تركيز الوسيط أقل كثيراً من Ks يمكن أن يعبر عن الوضع تقريبى كما يلى :

$$-\frac{dS}{dt} = k_1 BS,$$

$$- \frac{dS}{dt} = K_b BS \quad \text{..................... (٢٢)}$$

Kb تســاوى Umax / xks وتســمى ثابت معدل الرتبة الثانية Second order) Paris et al) . اســتخدام الاصــطلاح رتــبة ثانــية من سوء الطالع لأنه يشوش هذه التعبيرات مع حركيات الرتبة الثانية للكيمياء ولن يستخدم فى هذا النظام لهذا السبب . من القــيمة الهامـــة المطلوبة لتحديد هذه العلاقة هى عدد الخلايا التى تقوم فعليا بهدم الوسيط ولكــن هــذه القــيمة يصــعب الحصول عليها للمجموع فى الطبيعة . لذلك فإن الأعداد المســتخدمة تمثل أعداد البكتريا الكلية التى تجعل هذا الاقتراب أقل قيمة خاصة بسبب أن النســبة المئوية لعدد الخلايا الكلية القادرة على هدم الكيميائيات المختلفة فى الغالب تختلف كثيــرا فى النظم البيئية المختلفة . لقد استخدمت هذه الحركيات لتوصيف تمثيل الملاثيون فــى المــزارع الميكــروبية (Falco et al, 1977) والميثيل براثيون والداى اثيل فثالات بواســطة الــنموات الميكروبية والتحلل المائى لاستر ٤,٢ – د بواسطة الكائنات الدقيقة النامــية علــى ســطوح الــنموات غير الطافية فى المياه العذبة وكذلك تحول العديد من الكيميائيات فى مياه البحيرات (Peris et al, 1981) .

الرتب المختلفة للتفاعل اثنان منها اعتبرت فى المعادلة التالية :

$$\text{rate} = -\frac{dC}{dt} = kC^n$$

حيث k تمثل ثابت المعدل ، C تمثل التركيز ، n تمثل رتبة التفاعل (سبق ذكره فى المعادلة ١١) .

مــن هذه المعادلة تأكد أن المعدل يتناسب مع قوة المركب انكيميائى (أو الوسيط S فــى هــذا المحتوى) (Hamaker , 1972) . فى تفاعلات الرتبة الأولى والصفر تكون المعادلة :

$$-(dC/dt) = k$$

مع تفاعل الرتبة صفر و

$$-(dC/dt) = kC$$

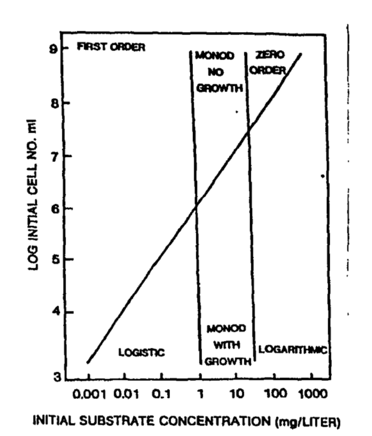
للتفاعل من الرتبة الأولى . فى تفاعل الرتبة الثانية فإن المعدل يتناسب مع القوة الثانية (مثل المربع) لتركيز جزىء مادة متفاعلة منفردة (المعدل = kC^2) أو فى ظروف أخرى إلى تركيز مادتين متفاعلتين (المعدل = $kC , C2$) وفى كلا الحالتين فإن تركيزات المركبين المشتركين فى التفاعل تتغير مع الوقت . من مفهوم وجود مادتين متفاعلتين فقد استخدم اصطلاح الرتبة الثانية للانهيار الحيوى : أحد المواد المتفاعلة يكون الوسيط والأخر هو الكتلة الحيوية الميكروبية . هذا ولو أن كلا المادتين المتفاعلتين فى العمليات اللا حيوية تنخفض تقليديا فى التركيز فى هذه التحولات بينما فى الانهيار الحيوى فإن الخلايا قد تتضاعف أو تظل الأعداد ثابتة . هذا ولو أن هذه الحركيات تمثل حقيقة معدلات الرتبة الأولى مقسومة على عدد الخلايا . فى الكثير من المسميات الكلاسيكية للمركبات الكيميائية فإن تمثيل لوغاريتم تركيز المركب الكيميائى المتبقى فى حالة وجود مادة متفاعلة منفردة فى مقابل الوقت سوف تعطى خط قد يكون مستقيم أو منحنى لأسفل أو منحنى لأعلى للرتب الأولى والصفر أو الثانية (أو أعلى) للتفاعلات على التوالى (الشكل ٤-٣) .

فى الغالب يتم أخذ عينتان أو ثلاثة قبل عمل التنبؤات عن كمية المركب الكيميائى الذى يتبقى عند الموقع فى المستقبل مع نفس قيم التحليل الابتدائية فإن نماذج الحركيات المختلفة سوف تتنبأ بكميات واسعة الاختلاف من المادة الكيميائية المتبقية عند أوقات لاحقة متأخرة . إذا أخذ فى الاعتبار حالة موقع ملوث بمقدار ١٠ مللجم / لتر فى البداية و ٩ مللجم / لتر بعد ٣٠ يوم . إذا تم عمل التنبؤات بالوقت حتى ينخفض التركيز لحد قياسى منتظم وليكن ١٠ ميكروجرام / لتر فإن التنبؤات قد تقدر ٣٣ يوم مع النموذج اللوغاريتمى و ٣٠٠ يوم لنموذج رتبة الصفر ، أكثر من ٥ سنوات مع نموذج الرتبة الأولى وقد تصل لقرون للنموذج الذى يبدأ بالرتبة الأولى ويتبع بالرتبة الثانية والمرحلة البطيئة من الانهيار. فى هذا الخصوص يكون من الأهمية ملاحظة أن التشابهات من المحاور X فى الشكل (٤-٢) قد تكون مضللة فإن الفترات الزمنية مع بعض النماذج تكون قصيرة والأخرى مع نماذج أخرى قد تكون طويلة جداً .

المناقشة السابقة تعتبر الحركيات فى علاقة مع كثافة البكتريا النشطة إلى الوسيط وتركيز الوسيط . العلاقة يمكن أن تمثل بشكل بسيط (الشكل ٤-٤) . لغرض هذا التمثيل يؤخذ فى الاعتبار أن :

أ - الخلايا لا تنمو (القطاعات الثلاثة أعلى من القطر) بسبب أن تركيز الوسيط غير كافى العلو لتعضيد حتى تضاعف منفرد .

ب – تنمو بسبب وجـود كربـون كافى بما يسمـح بالمجموع بالزيـادة فى الحجم (القطاعـات الثلاثة تحت الخط) . من العلامات الفاتحة للتمثيل ks ويمكن أن يكون بأى قيمة ولكن ولأغراض المثال تم اختيار ١ مللجم / لتر اعتباريا وتميل بواسطة خط رأسى. قـيم كـثافة البكتـريا تمثل لكل ملليلتر وهذا هو ما اتفق عليه رجالات الميكروبيولوجيا . لغـرض هذا التمثيل أفترض أن واحد بيكوجرام من الوسيط مطلوب لتكوين خلية بكتيرية واحدة . وهذه القيمة تقارب ما هو موجود فى الطبيعة .



شـكل (٤-٤) : حـركيات الانهـيار الحيوى كوظيفة لتركيز الوسيط وعدد البكتريا القادرة على تمثـيل هـذا الوسـيط. الـنظم تحت خط القطر يمثل حركيات الانهيار الحيوى بواسطة البكتريا باستخدام الوسيط كمصدر الكربون والطاقة للنمو (مأخوذة من Sinkins and Alexander ، عام ١٩٨٤) .

المواضـع الدقـيقة للخطـوط الرأسية بخلاف ks غير مؤكدة ولكنها تقع عند مواقع لتوضيح أن :

أ – معــدل الــنمو U وهـــو يصـــان عند حوالى Umax حتى ينهار كل الوسيط تقريبا (الخط الرأسى إلى يمين ks) .

ب– أن معــدل الانهــيار لكــل خلية يتفاوت بشكل كبير مع تركيز الوسيط (الخط الرأسى على يسار ks) . لذلك فإن المقطعين كل عند المعيار والوسط واليمين يحقق So << ks , So ~ ks , So >> ks والمقاطــع الــثلاثة أعلى والثلاثة تحت القطر تشير إلى الخلايــا غير النامية والنامية . من هذا الشكل فإن مدى كثافات الخلايا وتركيزات الوسيط التى تتفاعل مع كل من النماذج الستة مؤكد .

لقد وجد Seow et al. (1986) أن النماذج من عائلة Monod لا تحقق توافق جيد للمنحنــيات التـــى تمثل معدنة التركيزات الواطية من الفينول ، ٤– نيتروفينول ، أنيلين ، ٤،٢ – دايكلوروفيــنول ، بنــزيل أمـــين ، NTA والسيكلوهكســيل أمين• نماذج عائلة Monod لا تــتوافق بشــكل جيد لمنحنيات اختفاء الأترازين ، اللينورون ، والبيكلورام . أظهــرت دراسات أخرى أن حركيات الرتبة الأولى تتوافق مع منحنيات الاختفاء للوسيط ولــو أنــه عــندما اختبرت الانهيار الحيوى لأكثر من تركيز المركب العضوى فإن ثابت المعدل المقدر غالبا تتفاوت مع التركيز الابتدائى والذى لا يكون ثابتا ومتوافقاً مع حركيات الرتبة الأولى .

البيــئات الطبيعـــية فـــى غاية التعقيد من النواحى الطبيعية والكيميائية كما أن تكوين مجــتمعاتها الميكــروبية غير متجانس والمكونات اللا حيوية متفاعلة ونشطة بوجه عام . لـــذلك فإن استخدام النماذج الموجودة لحركيات الانهيار الحيوى فى العديد من النظم البيئية الطبيعية فى الغالب تكون محل تساؤل .

العــوامل التالـــية تمـــثل مركـــز الاستقراء للحركيات محل التناول تحت الظروف الطبيعية:

أ – حواجــز الانتشـــار قـــد تحد أو تمنع التلامس بين الخلايا الميكروبية ووسائطها العضوية .

ب– العديــد من الجزئيات العضوية تمتص على معدن الطين أو مكونات الدبال فى الأراضى والرواسب وحركيات الانهيار للوسائط الممتصة قد تكون مختلفة مع نفس المركبات الحرة فى المحلول .

ج– وجــود الجزيئات العضوية الأخرى التى يمكن أن تمثل بواسطة أنواع الانهيار الحيوى قد تقلل أو تحفز من استخدام كيميائيات الاختبار .

د – التـــزويد بالمواد المغذية غير العضوية والأكسجين أو عوامل النمو قد تتحكم فى معـــدل الــتحول والعملـــية تنظم حينئذ بواسطة انتشار هذه المغذيات أو معدل تكوينها أو إعادة التكوين بواسطة السكان الآخرين من المجتمع .

هـــ– العديـــد مـــن الأنواع قد تحدث تمثيل لنفس المركبات العضوية تلقائياً وهذه الكائنات قد يكون لها قيم Km , ks للوسيط .

س– البروتوزوا أو الأنواع التى تتطفل على المجاميع التى تقوم بالانهيار الحيوى قد تتحكم فى النمو والحجم أو نشاط المجاميع المسئولة للانهيار الحيوى .

ص– العديـــد مـــن الكيميائيات المخلقة أو الملوثات تزيد فى ذوبانيتها المنخفضة فى المـــاء وحركيات تحولها قد تكون غير متشابهة بشكل كامل عن المركبات فى الوسط المائى .

ع – خلايـــا المجمـــوع النشط قد تمتص أو تتطور فى مستعمرات دقيقة وحركيات العملـــية التـــى تتأثر بواسطة البكتريا الممتصة أو المستعمرات الدقيقة لم تفعل بعد.

غ – العديد من المركبات العضوية تختفى فقط بعد فترة أقلمة والطرق ولا توجد الأن والتـــى تمكـــن من التنبؤ بطول هذه الفترة أو تحدد النسبة المئوية للوقت بين إدخـــال المـــركب الكيميائى وهدمه الكلى . لقد خلص الباحثون إلى أن جميع نماذج الحركيات المتاحة تقريباً تتجاهل فترة الأقلمة .

الانتشار والامتصاص Diffusion and Sorption

بسبب التباينات الهامة فى نماذج حركيات الانهيار الحيوى من جراء اختلاف تركيز الوســيط ومـــن ثم فإن العملية التى تخفض التركيز بشكل كبير لا بد أن تؤثر على معدل الانهـــيار الحـــيوى . كـــلا العمليات الطبيعية والكيميائية وكمثال الانتشار إلى مواقع غير مـــتاحة والامتصاص قد تتضمنها العمليات . نقص اعتبار حركيات الانتشار والامتصاص قـــد تســـاهم فى حدوث الفشل الشائع للنماذج الخاصة بالمصير البيئى فى محاكاة القياسات المعملـــية . الامتصـــاص فى العادة يعامل كاتزان سريع وعملية عكسية . ولكن دراسات الحـــركية أوضحت أن الامتصاص يفضل تمثيله على أنه عملية ثنائية المراحل مع مرحلة ابتدائـــية ســـريعة (أقل من ساعة) يتبعها مرحلة طويلة (أيام) وأن انتشار المذاب إلى مواقـــع امتصاص داخلية تتحكم فى معدل المرحلة الثانية . معدلات الامتصاص والانتشار

إلى المواقع غير سهلة المنال قد تكون مشابهة للعديد من معدلات الانهيار الحيوى ومن ثم فإن هذه العمليات غير الحيوية قد تتنافس بفاعلية مع الكائنات الدقيقة على الوسيط .

امتصاص المركب الكيميائى له تأثير كبير على الانهيار لهذا المركب . مع هذا حدث اهتمام قليل مما يثير الدهشة عن حركيات الانهيار الحيوى للجزيئات الممتصة . لقد اقترح نمــوذج بواسطة Mihekic and Luthy , 1988 حيث اعتبر الانتشار عامل تحكم وبنى الــنموذج علـــى أساس أن المركب الموجود فى المرحلة المائية فقط هو الذى يعمل على الكائنات الدقيقة . نموذج الانتشار القطرى الرجعى من الامتصاص الذى يأخذ فى الحسبان تأثيـــر حجم تكتل التربة تم تطويره لوصف انهيار هكساكلور وسيكلوهكسان وهذا النموذج يأخذ فى الاعتبار كذلك انتشار الوسائط داخل جسيمات التربة (Rijoarts et al., 1990) . فى الدراسة الأخيرة ولو أن المعدلات الابتدائية للانهيار الحيوى كانت أكبر من المعدلات الابتدائية للتحرر أو عدم الامتصاص Desorption فأن معدل التحرر التلقائى قد لا يكون المعـــيار المناســـب لحركيات الانهيار الحيوى . حديثا تم اقتراح نموذج مختلف يأخذ فى الاعتـــبار الامتصاص والانهيار الحيوى وكذلك الانتشار للمواقع الداخلية فى مادة الأرض مـــع الانهـــيار الحـــيوى الذى وصف بواسطة حركيات Monod والامتصاص والانتشار بواســـطة حركيات الرتبة الأولى . لقد تم اقتراح نموذج مختلف بواسطة الباحثان Miller and Alexander , 1991 لادمصـــــاص الوسائط العضوية التى يسهل تحررها من سطح المـــواد الصـــلبة وهـــذا الـــنموذج يعطى توافق جيد للانهيار الحيوى للبنزين أمين والتى ادمصت أوليا على طين المونتموروليونيت .

مـــن المســـلم به أن الانتشار يتحكم كذلك فى تيسر العديد من الوسائط العضوية إلى الكائـــنات الدقـــيقة وتؤثـــر على معدل انهيار هذه الكيميائيات . لقد اقترح Rovira and Greacen , 1957 أن الكثيـــر من المادة العضوية الأصلية للتربة تمت حمايتها من هجوم الميكروبات عن طريق حجزها داخل المسام الصغيرة . لقد أدت دراسات أخرى للحصول على دليل أن ثبات مركب ٢,١ – دايبومومثيان قد يرجع إلى احتجازه فى المسام غاية فى الدقـــة Nanopores للتربة مما يجعله غير ميسر للانهيار الميكروبى . التربة تتكون من مســـام ذات أحجام مختلفة كما أن جزء كبير من الحجم الكلى للمسام يتكون من مسام ذات أقطـــار أقل من واحد ميكروميتر وحتى ٠,١ ميكروميتر . لقد وجد Casida (1971) أن معظم بكتريا التربة يتراوح حجمها من ٠,٥ إلى ٠,٨ ميكروميتر وقد أوضحت الدراسات أن متوســـط قطـــر مســـام التربة التى تحتل بواسطة البكتريا أكبر من ذلك وتقرب من ٢ ميكروميتـــر (Kilbertos , 1980) . لقد اقترحت هذه الموجدات أن المركبات العضوية

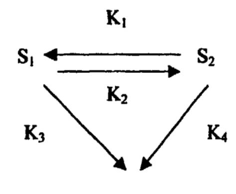
تمسك داخل هذه الثقوب الدقيقة ولا تكون فى متناول الكائنات الدقيقة حتى مع البكتريا الأصغر . لذلك فإن انتشار المركبات العضوية فى وخارج هذه المسام قد يكون عامل هام فى التحكم فى معدل الانهيار الحيوى للمركبات.

تيسر العديد من الملوثات الكارهة للماء تتأثر بشكل ملحوظ إذا كان الجزىء فى حالة سائل غير مائى (NAPL) عند موضع التلوث . هذا السائل قد يكون زيت من انسكاب البحار أو بترول من خزانات الجازولين أو مذيب من الخزان التالف الذى يوضع فى الأرض أو مخلوط من المذيبات عند موضع النفايات الخطرة . نماذج حركيات الانهيار الحيوى للوسائط داخل NAPL لم توضع . معدل الانهيار يتأثر بدون شك بواسطة المساحة بين السطوح وهى مساحة السطح بين NAPL والوسط المائى ويجب أن يؤخذ فى الاعتبار حركيات النمو الميكروبى بين السطوح فى الوسط المائى فقط أو فى كلا ما بين السطح والمحلول المائى .

الاقتراب لحركيات أكثر تعقيداً تمثل من خلال نماذج ذات مكونان . فى نماذج الحركيات هذه يفترض أن الوسيط يوجد فى مكونين تعريف أى منهما غير معروف . المركب الكيميائى فى أحد المكونات قد يكون متاحاً للاستخدام الميكروبى والذى يوجد فى المكون الثانى قد يكون فى صورة حدث فيها تحول للمركب الكيميائى . فى البيئة التى تحتوى على مادة خاصة فإن حالة المحلول ومع إمكانية المسام المملوءة بالهواء كما فى الأراضى المتميزة فإن المكونات قد يمثل الوسيط المتاح بحرية للكائنات الدقيقة ويتعرض لمعدنة سريعة . المكون الثانى قد يكون الوسيط الذى لا يسهل تيسره لأنه مدمص على الأسطح الغروية أو مستقر فى المسام الدقيقة وغير ميسر أو متاح . بعد استنزاف إمداد الوسيط فى المكون الأول فإن المعدل المتتابع للانهيار الحيوى يتحكم فيه بواسطة معدل التحرر أو الانتشار للوسيط من المسام الدقيقة غير المتاحة للمواقع التى تحتوى على الكائنات الدقيقة النشطة . معدلات انتقال الكتلة للوسيط بين المكونين قد تمثل بالمعايير k1 , k2 ومعدل التحولات الميكروبية للوسيط فى المكون المتحرك إلى المنتج تمثل كما يلى :

$$S_1 \underset{K_1}{\overset{K_1}{\leftrightarrow}} S_2 \xrightarrow{k_1} \text{Products}$$

حيث S_2 , S_1 تمثل كميات الوسيط فى المكونات غير الميسرة والميسرة على التوالى (Hamaker and Goring , 1976) والوسيط فى كلا المكونان قد يكون ميسراً لحد ما وفى هذه الحالة فإن نموذج حركيات المكونان تكتب كما يلى :



Products

كمـــثال أفتـــرض أن الوسيط موجود فى تركيز منخفض جداً ليدعم النمو ونقل الكتلة للوسيط بين المكونات تتبع حركيات الرتبة الأولى ومن ثم تكون k_1 , k_2 , k_3 عبارة ثوابت المعدل للرتبة الأولى . فى العديد من الحالات كمثال عندما يحدث النمو فإن العملية تصبح أكثر تعقيداً . الصورة البسيطة للنموذج قد توصف رياضياً بواسطة معادلتين مختلفتين هما : (Scow et al., 1986)

$$\frac{dS_1}{dt} = -(k_1 + k_3)\,S_1 + k_2\,S_2 \qquad (٢٤)$$

$$\frac{dS_2}{dt} = k_1S_1 - (k_2 + k_4)\,S_2 \qquad (٢٥)$$

من بين النماذج العديدة التى اختبرت فإن نموذج المكونان يحقق أفضل تطابق للمعدنة التـــى تحـــدث فى التربة للتركيزات القليلة من NTA والفينول . كذلك يتطابق مع معدنة الانيلبين مع تركيزات تتراوح من ٠,٣ ميكروجرام حتى ٥٠٠ مللجم لكل كيلوجرام . هذه الحـــركيات توصـــف كذلك تمثيل مركب كلورانيولام – ميثيل فى التربة (Wolt e al., 1996) . نمـــوذج المكونان يعطى تطابق جيد لانهيار المونوكروتوفوس فى التربة وفى هـــذه الحالة فإن المكون غير الميسر يفترض أنه يحتوى على مبيد الحشائش الذى يدمص

بواسطة مكونات التربة ويفترض أن الكائنات الدقيقة تقوم بهدم المركب الكيميائى الموجود حراً فى محلول التربة كمكون متاح (Furmidge and Osgerby , 1967) .

لقـد استخدم نماذج ذات المكونان لوصف الانهيار الحيوى للمركبات العضوية التى تضـاف للتـربة . لقـد طابق الباحثان Hamaker and Goring , 1976 النموذج ذات المكونان لمنحنيات انهيار الترايكلوبير فى التربة . منحنيان من الرتبة الأولى حققتا أفضل تطابـق عـن نظم الاختفاء فى التربة لثلاثة مبيدات حشائش من مجموعة الدانيتروأنيلين والميثربيـزين علـى درجـة حرارة ٣٠ْم عند درجات الحرارة الواطية حققت حركيات الرتبة الأولى أفضل تطابق للبيانات . لقد نجح (Parker and Doxtader , 1983) فى مطابقـة وظائـف اثـنان من الرتبة الأولى مع المنحنيات التى تمثل تمثيل ٤,٢ – د فى الأرض ولكـن المعـدل الثانـى كـان أسرع من الأول ومن الممكن أن يكون نتاج نمو المجمـوع الـذى يمثل ٤,٢ – د . تمثيل الدوديكان بواسطة الفطر كلادوسبوريوم ريزينيا يحدث فى مرحلتين خطيين (Lindley and Heydeman , 1986) .

الانتشـار قـد يـتحكم كـذلك فى الانهيار الحيوى مع تركيزات عالية من المركب الكيميائى العضوى . معدل انتشار الأكسجين أو المغذيات غير العضوية قد تكون محددة . هـذه المحدوديـة قد تكون سائدة على وجه الخصوص مع البكتريا النامية فى مستعمرات دقيقة . معدل انتشار المنتجات السامة بعيداً عن الكائنان النشطة قد تتحكم كذلك فى نموها وفى التمثيل .

مـن الصـعوبة دراسة تأثير الانتشار على التحول الحيوى فى التربة الطبيعية حيث تتمثل الصعوبات فى التخلص أو إزالة التباينات المؤثرة الأخرى فى هذا النظام المعقد فى نظـام معـرف تقوم فيه بكتريا بسيدوموناس بتمثيل الجلوتامات فى غشاء الخرز المستبعد للجـيل تحصل على أدلة تشير إلى دور الانتشار فى السيطرة على الانهيار الحيوى . فى هـذه الحالة فإن زيادة حجم المحلول الممسوك داخل الخرز والذى يستخدم البكتريا وليس الوسـيط يؤدى إلى زيادة بطيئة فى المعدلات الابتدائية للمعدنة ومدى منخفض من المعدنة فـى النهاية ومعدلات أكبر فى المرحلة الثانية أو مرحلة الذيل . هذا النظام المعرف يمكن مـن تبسـيط التعـريف الرياضى للعمليات الطبيعية والحيوية المشاركة والتقدير المستقل والتجريب لمعدلات النقل والانهيار .

حركيات النموذج ذات المكونان يستخدم كذلك تحت بعض الظروف التى فيها تتراكم المنـتجات لبعض الوقت قبل أن تتحول إلى ثانى أكسيد الكربون . فى اختبارات الانهيار الحـيوى التى تتضمن تقدير تكوين ثانى أكسيد الكربون١٤ (المعلم إشعاعيا) من الوسيط

ذات الكربون ١٤ فإن الوسيط المعلم إشعاعيا يكون بالضرورة أحد المكونات والمنتج المعلم إشـــعاعياً والذى يتراكم مؤقتاً فى الثانى . هذه الحركيات تتأكد عندما يقوم مجاميع مختلفة بإجــراء العملية حيث يكون لها خطوتان منفصلتان فى تحويل المركب الأصلى إلى ثانى أكسيد الكربون.

تمثيل أحد المواد الوسيطة خلال النمو على آخر

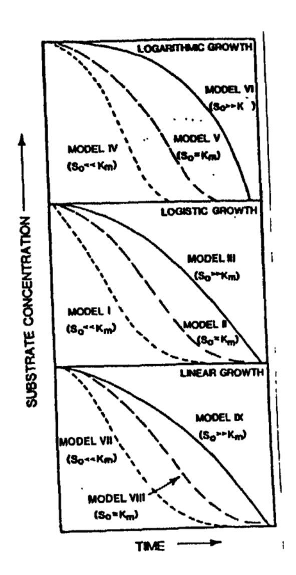
فـــى نماذج النمو الثلاثة التى ذكرت قبلاً فإن الخلايا تتضاعف على حساب المركب الكيميائـــى الـــذى تم تقدير الانهيار الحيوى له . هذا ولو أن البكتريا قد تنمو على حساب مـــركب عضوى خاص . المركب الذى تم قياس انهياره الحيوى قد يظل كوسيط ولكنه لا يســـاهم كثيـــراً فـــى الإمداد بالكربون الذى تستخدم الخلية لعمل كتلة حيوية أكثر . عملية التمثـــيل هـــذه دون التزويد بالكربون للكائنات الحية التى تقوم بالتمثيل قد تحدث بسبب أن تركيـــز المادة محل الاهتمام تحت الحد الحرج المطلوب لموازرة النمو أو لأنه يعمل فقط بواسطة التمثيل المرافق .

لقد تم تطوير النظم الرياضية للوقوف على حركيات الانهيار الحيوى لمركب كيميائى عضوى عندما تعكس التحولات كلا تمثيل هذا الوسيط والنمو الفورى التلقائى للبكتريا على مـــركب ثانى . النظم تعتمد على ازدواج حركيات Monod للنمو حركيات ميخائيليس – مينتين التى تم ذكرها قبلاً . لقد تم تطوير تسعة نماذج والتسعة تعكس نمو خطى ومنطقى وأســـى علـــى واحـــد من الوسائط وتركيزات الوسيط الثانى (الذى انهياره الحيوى محل الاهتمام) تحت أو حول أو أعلى Km (الجدول ٤-٣) . النماذج ترقم اعتباطيا I وحتى IX وقـــد تـــم نشر الصور المتباينة والتكاملية للمعادلات لكل منها (Schmidt et al., 1985) . أشكال المنحنيات تمثل حركيات الاختفاء بوجوده فى الشكل (٤-٥) .

جـــدول (٤-٣) : نمـــاذج حركيات الانهيار الحيوى للوسائط التى لا تعضد النمو ولكنها تمثل بواسطة المجاميع النامية على وسائط عضوية أخرى .

	Concentration of test compound		
Type of growth	S << Km	S ~ Km	S >> Km
Logisic	I	II	III
Loginthmic	IV	V	VI
Linear	VII	VIII	IX

لتوضـــيح مـــدى وإمكانـــية تطبيق هذه النماذج نأخذ فى الاعتبار حالة تحول تركيز مـــنخفض من المركب الكيميائى الذى لا يعضد النمو ولكنه يعمل عليه بواسطة عدد كبير مـــن الخلايا واختفاء المركب يتبع الرتبة الأولى . هذا بينما إذا كان يوجد مركب عضوى ثانى بمستوى يعضد النمو فإن تمثيل الجزىء الأول سوف يعكس كلا حركيات النمو على هذا المركب الثانى وكذلك الحركيات التى تستخدم طبيعيا على النظام الإنزيمى الذى يحفز تمثل المركب الأول .



شـــكل (٤-٥) : أشكال منحنيات اختفاء الوسيط لتسعة نماذج من الحركيات اعتمادا على النمو على وسيط عضوى واحد والتمثيل التلقائى للمركب الثانى (Schmidt et al, 1985) .

لقد أجريت الاختبارات لتحديد مدى تطبيق النماذج الموضحة فى الجدول (٤-٣) . لذلك فإن هدم تركيزات منخفضة من الفينول أو الجلوكوز بواسطة نوعين من البكتريا تنمو على مصادر كربون أخرى تتطبق أفضل بواسطة النماذج I , IV وانهيار ٤- نيترو فينول بواسطة سلالة من بسيدوموناس فى وجود الجلوكوز تتطبق أكثر بواسطة النموذج V (Schmidt et al , 1987) . حركيات المعدنة فى التربة لكمية ٥ ميكروجرام من ٤- نيتروفينول لكل كيلوجرام فى وجود تركيزات زيادة من الفينول تتغير من حركيات لا نمو إلى حركيات تعكس نمو المجموع الذى يحدث معدنة لمركب ٤- نيتروفينول على الفينول (Scow et al., 1949) . الانهيار الحيوى للمواد الأنيونية النشطة سطحيا بواسطة بكتريا البيوفيلم من الأنهار الملوثة توصف أفضل بواسطة النموذج (Lee et al., 1995) I . النموذج IV ينطبق أفضل مع منحنى معدنة ٤- نيتروفينول فى وجود ٥ ميكروجرام من الفينول لكل كيلوجرام والنموذج I يقدم أفضل تطابق فى وجود ١٠ ، ٢٥٠ مللجم فينول لكل كيلوجرام من التربة . تعداد أو حصر البكتريا تؤكد أن مجموع الكائنات الدقيقة القادرة على استخدام ٤- نيتروفينول تتضاعف بالتأكيد . النموذج IV يعطى تطابق جيد عن الانهيار الحيوى لكمية ٠,٢ - ٢٠ ميكروجرام فينول لكل لتر والمستويات المقارنة للمركب ٤- نيتروفينول فى مياه البحيرات والنموذج I يعطى تطابق جيد لمعدنة الكابوفيوران المعلم إشعاعيا على الكربونيل وكمية ١ - ٧ ميكروجرام من الفينول لكل لتر من مياه البحيرات . الانهيار الحيوى للصوديوم دوديسيل سلفات فى ١٦ - ١٩ عينة من مياه النهر وجدت تتطابق أفضل بواسطة النموذج IV بينما المعدنة بواسطة أكينيتوباكتر جونسونى للفينول عند تركيزات N توصف أفضل بواسطة النموذج (Hoyle et al, VII 1995) .

النموذج الموجود فى الجدول (٤-٣) يحتمل أن يكون مناسبا للمركبات التى تعمل بواسطة التمثيل المرافق Cometabolism ولو أن هذا لم يقيم تجريبيا بعد . هذا ولو أنه قد استخدمت نماذج أخرى لوصف حركيات التمثيل المرافق للترايكلوروإثيلين بواسطة البكتريا المؤكسدة للميثان فى غياب الميثان . لقد أعتبر التثبيط التنافسى فى نموذج للتمثيل المرافق للمركبات الكلورينية بواسطة البكتريا المؤكسدة للميثان وقد تم الاهتمام بالسمية على الكائنات الدقيقة الخاصة بمنتجات التمثيل المرافق مما أدى للحصول على نماذج إضافية . فى بعض الحالات وحتى مع الحركيات من الرتبة الأولى أو الصفر قد تعطى تقريب جيد عن الحركيات كما فى تحول البروباكلور فى المياه العذبة والقمامة (Novick and Alexander , 1985) . من غير الوارد أن النماذج الثلاثة فى العمود الأيمن من

الجدول (٤-٣) (نماذج III , VI , IX) أن تكون منطقية لاختيار المركبات التى تعضد النمو بسبب :

أ - إذا كانـت So عالـية بما فيه الكفاية (النماذج تعتبر So >> Km) والكائنات الحية تتضاعف على المركب المختبر .

ب- واحـد مـن المركبين الذى يعضد النمو قد يعيق تمثل المركب الثانى ، فى كلا الحالات فإن هذه النظم للحركيات لن تستخدم .

حركيات رتبة الثلاثة أنصاف Three – half–order kinetics

لقـد اقتـرح Brunner and Focht , 1984 نموذج الرتبة الثلاثة أنصاف لمعدنة المـركبات العضـوية فـى التربة . توجد صورتان للنموذج ، واحد يفترض نمو خطى والأخـرى تمثل نمو أسى . النمو الخطى للنموذج الثلاثة أنصاف يمكن أن يستخدم عندما يحدث نمو قليل أو لا نمو .

$$P = S_o \left(1 - \exp\left[- k_1 t - (k_2 t^2 / 2) \right] \right) + k_o t \quad \text{.................... } (٢٦)$$

حيث P تمثل تركيز المنتج ، K_1 ثابت لكل وحدة وقت ، k_2 ثابت فى وحدات مربع الـوقت التبادلـى أو العكسى ، K_o تمثل ثابت المعدل للرتبة صفر . نموذج النمو الأسى يكون فى الصورة .

$$P = S_o \left(1 - \exp " k_1 t - \frac{E_o}{u} (\exp\ ut) - 1 " \right) + k_o t \quad \text{.........} (٢٧)$$

مـن مميـزات نموج رتبة الثلاثة أنصاف تمثل فى أنه يطابق ويلائم حزمة البيانات تحـتوى على مرحلة أقلمة كما أنه يمكن أن يستخدم مع مختلف ظروف النمو الميكروبى المخـتلفة كمـا أنـه يطابـق المرحلة البطيئة للمعدنة والتى تلاحظ فى الجزء الأخير من منحنيات المعدنة . النمو الخطى لنموذج الثلاثة أنصاف تطابق مع منحنيات معدنة البيفنيل فـى التـربة ومـع منحنيات معدنة البيفنيل للتركيزات المنخفضة لمركب ٤- نيتروفينول والبنـزيل أمين (Scow et al, 1986) . الصورة الأسية للنموذج تطابقت مع منحنيات ثانـى أكسيد الكربون المنطلق من الجلوكوز الذى أضيف للتربة والتى تم تشعيعها بأشعة جاما لخفض كثافة المجموع . نموذج الرتبة الثلاثة أنصاف يناسب كذلك وصف حركيات معدنـة داى (٢- اثنـيل هكسيل) فثالات والعديد من المواد ذات الجذب السطحى التى

أضـــيفت للتـــربة وتحول مركبى الجذب السطحى الجلوكوز وحمض البالمتيك فى هاضم الحمأة اللا هوائى .

حركيات العمليات الفطرية Kinetics of Fungal processes

مـــن المجـــالات التى لم يتم تناولها فى حركيات الانهيار الحيوى تلك التى تتمثل فى إســـهام الفطـــريات فى معدل تمثيل المركبات العضوية . فى العديد من الأراضى يبدو أن الفطـــريات أكثـــر أهمية عن البكتريا فى تنفس المجتمع (Anderson and Domscg , 1973) هـــذا ولو أن النظرية التى تعبر عن الحركيات المرتبطة بالنمو والانهيار الحيوى تشـــتق من التوقعات الخاصة بتضاعف البكتريا . لحد ما فإن الكتلة الحيوية للفطر قد تزيد لوغاريتمياً فإن حركيات تمثيلها قد يفترض أنها تماثل وتتطابق مع ما يحدث مع البكتريا . حيث أن الكتلة الحيوية للفطر تزداد خلال استطالة وتفريع الهيفات (ليس بسبب الانشطار الزوجى Binary Fission) وأن الكائنات الحيتن تدخل فى تغيرات موروفولوجية خلال دورة الحياة لذلك فإنه لا يوجد سبب لتوقع أن حركيات Monod يمكن أن تطبق وتستخدم مـــع الفطـــريات . لقد تمت الإشارة إلى أن الحركيات اللوغاريتيمية يمكن أن تصف النمو غيـــر المقيد للفطريات فى المزرعة السائلة (Righelato , 1975) . الحركيات المكعبة Cubic والتى فيها يتم تمثيل الجذر التكعيبى للوزن الجاف أو نشاط تنفس الفطر فى مقابل الـــوقت تنـــتج خط مستقيم وقد لوحظ ذلك فى المزارع التى يتم رجها مع عدد من أنواع الفطـــريات والاكتيومايسيتس . هذا النظام من الكتلة الحيوية التى تزيد يحتمل أن تعكس حقـــيقة أن نمو العديد من الأنواع تقيد بشكل كبير حتى نهاية الخيوط وهذه الخيوط تتطور خطـــياً عند معدل ثابت . إذا حدث هذا الامتداد الخطى فى ثلاثة اتجاهات فإن كتلة هيفات الفطـــر التى تتطور على شكل أقراص قد تبدو كدوائر لها أقطار تزداد بمعدل ثابت . مع العديد من الفطريات التى لا تكون هذه الأقراص فى مخلوط المزرعة السائلة فإن حركيات الجـــذر التربيعى يفترض ألا تطبق (Mandels , 1965) . ولا يجب أن تستخدم حتى وصـــل الـــنمو غير المقيد إلى النهاية . الحركيات التكعيبية قد تتميز بزيادة الكتلة الحيوية للكائنات الدقيقة الخيطية الأخرى مثل بعض الاكتينومايسيتس . معدل النمو على سطح بيئة الأجـــار ولـــو أنها خيطية وتكون فى مادة مسامية ثلاثية الأبعاد مثل التربة فإن الحركيات ستكون مختلفة .

الاختـــبارات المباشرة لحركيات المعدنة فى الرمل والمزرعة السائلة ذات التركيزات المنخفضـــة للفينول بواسطة سلالة البنسيليوم والجلوكوز بواسطة بعض أنواع الفيوزانيوم

والريـــزوكتونيا أظهـــرت أن نمـــاذج عائلة Monod تم الحصول على أفضل تطابق مع النموذج المنطقى (Scow et al., 1990 a) .

المركبات الثابتة Persistent Compounds

المركبات التى تنهار ببطء فى التربة وربما فى تحت الأرض والرواسب المائية عادة وغالبا ما تظهر نظم مختلفة من الحركيات . حتى الأن لم تستخدم نماذج رياضية مع هذه الحركيات . بسبب أن نظام خفض تركيز المركب الكيميائى فى البداية يظهر خفض سريع أكثر متبوعا بمرحلة سقوط قليل أو لا خفض فى التربة فيما يكون على شكل عصا الهوكى مما يطلق عليه حركيات ذات شكل عصا الهوكى Hockey stick shagged .

بســـبب أن هذه الحركيات تستخدم للحكم على سلوك المركبات التى تثبت فى التربة لســـنوات ودوام الدراسات القليلة المعملية تمتد للفترات المطلوبة فإن كثير من المعلومات تأتـــى مـــن التقيـــيم الحقلى على المدى الطويل . من الناحية التقليدية فإن المركبات التى درســـت كانـــت مبيدات وفى العادة كانت المبيدات الحشرية المبكرة من الايدروكربونات الكلورينية ولا يسهل تمثيلها ومن ثم تكون ثابتة . ولو أن العديد من هذه المبيدات الحشرية تم إيقافها فى العديد من الدول لدرجة كبيرة بسبب ثباتها الشديد وقد أظهرت هذه الدراسات أن هـــذه المبيدات لا تقدم رؤية عن النظام غير المتوقع من الحركيات ولكن المفاهيم قابلة للتطبيق عن سلوك الأقسام الأخرى من الكيميائيات .

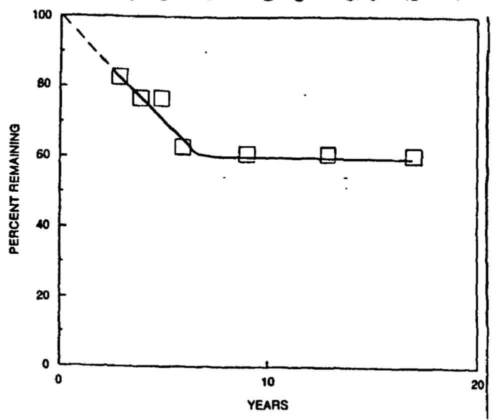
فـــى عدد من أنشطة الاستكشاف الميدانى على الددت والألدرين والايبوكسيد الخاص بـــه (ديلـــدرين) والهبتاكلور والكلوردين والليندين والكيبون تم الحصول على العديد من الـــنقاط التـــى تفـــيد فى تعريف الحركيات . على خلاف فرضية أن الحركيات من الرتبة الأولـــى وهو افتراض لا يبنى على بيانات عن المركبات الثابتة ولكنه مناسب رياضياً فإن البـــيانات فـــى جميع الحالات تقريباً أظهرت مرحلتان . فى المرحلة الأولى فإن المركب ينهار ومن ثم ينخفض التركيز تباعاً مع الوقت . الكائنات الدقيقة المسئولة كانت توجد فى التربة والظروف كانت مناسبة لتمثيلها حتى لو لم يكن التحول سريعاً . فى المرحلة الثانية فـــإن التركيز لا يسقط بشكل يمكن تقديره أو ينخفض بمعدل بطىء جداً . المرحلة قليلة أو عديمـــة النشـــاط علـــى المـــركب لم تكن نتيجة للتغيير فى رطوبة التربة أو الحرارة أو المجمـــوع الخضـــرى لأن الحقول الزراعية عادة تكون مزروعة والدراسات امتدت لفترة طـــويلة بمـــا فـــيه الكفاية لتقليل تأثير التغيرات الموسمية والجفاف العرضى وفترات عدم الزراعة أى البور (Alexander , 1997) .

خلافا للأنواع الأخرى من الحركيات فإن حركيات شكل عصا الهوكى تعتمد على التغيير الذى يعتمد على الوقت فى التيسر الحيوى . الكيميائيات تتحول داخليا ببطء ومن ثم تكون على استعداد للتحورات الطبيعية والكيميائية التى تؤدى إلى التغيرات فى التيسر للكائنات الدقيقة . العمليات التى تؤدى إلى خفض التيسر الحيوى والتى تعرف بالعمرية Aging أو العزل Sequestration نوقشت قبلا .

أ – الوقت اللازم للوصول إلى نهاية المرحلة يختلف بشكل كبير . هذا الوقت قد يكون قصير مثل سنة (أو أقل) أو طويل حتى عشر سنوات .

ب– النسبة المئوية المتبقية من المركب الذى أضيف فى البداية تختلف كذلك بشكل واضح . قد تمتد هذه النسبة من ٥ وحتى ٦٠% .

ج– المرحلة الثانية قد تمثل انحدار سالب صغير أو قد يكون الانحدار غير مميز إحصائيا عن الصفر . فى الوقت الحالى فإن التعميم لمركبات خاصة أو أنواع فردية من التربة بالنظر لطول الوقت للوصول إلى نهاية المرحلة واحد فإن النسبة المئوية للتركيز الأصلى التى تبعت أو انحدار المرحلة الثانية ليست ممكنة.



شكل (٤–٦) : نظام اختفاء الددت من تربة الحقل

(تم إعادة التمثيل البيانى من بيانات Nash and Woolson ، ١٩٦٧)

REFERENCES

Alexander, M., Environ. Sci. Tehnol. 19, 106-111 (1985).

Alexander, M., in Environmentally Acceptable Endpoints in Soil. (D.G. Linz and D.V. Nakles, eds.), pp. 43-136. American Academy of Environmental Engineers, Annapolis, MD, 1997.

Anderson, D.J., Day, M.J., Russell, N.J., and White, G.F., Appl. Environ. Microbial. 56, 758-763 (1990).

Arvin, E., Water Res. 25, 873-881 (1991).

Badawy, M.I., and El-Dib, M.A., Bull. Environ. Contam. Toxicol. 33, 40-49 (1984).

Brunner, W., and Foche, D.D., Appl. Environ. Microbial. 47, 167-172 (1984).

Button, D.K., Schell, D.M., and Robertson, B.R., Apppl. Environ. Microbial. 41, 936-941 (1981).

Camerson, D.R., and Klute, A., Water Resour. Res. 13, 183-188 (1977).

Chang, H.-L., and Alvarez-Cohen, L., Environ. Sci. terchnol. 29, 2357-2367 (1995).

Criddle, C.S., Biotechnol. Bioeng. 41, 1048-1056 (1993).

Davidson, J.M., and Chang, R.K., Soil Sci. Soc. Am. Proc. 36, 257-261 (1972).

Drofler, U., |Haala, R., Matthies, M., and Scheunert, I., Ecotoxicol. Environ. Saf. 34, 216-222 (1996).

Ely, R.L., Hyman, M.R.,Arp, D.J., Guenther, R.B., and Williamson, K.J., biotechnol. Bioeng. 46, 232-245 (1995).

Furmidge, C.G.L., and Osgerby, J.M.J. Sci. food Agric. 18, 269-273 (1967).

Gaudy, A.F., Jr., Komolrit, K.. and Bhatla, M.N.J. Water Pollut. Contrtol Fed. 35, 903-322 (1963).

Gillie, O.J., J. Gen. Microbiol. 51,179-184 (1968).

Hamaker, J.W., in "Organic Pesticides, in the Environment" (A.A. Rosen and H.F. Kraybill, eds.), pp. 122-131. American Chemical Society, Washington, DC, 1966.

Hemmett, R.B., Je., and Faust, S.D. Residue Rev. 29, 191-207 (1969).

Hyzack, D.L., and Zimdahl, R.L., Weed Sci. 22, 75-79 (1974).

Ishida, Y., Imai, I., Miyagaki, T., and Kadota, H., Microb. Ecol. 8, 23-32 (1982).

Jones, S.H., and Alexander, M., Appl. Environ. Microbial. 51, 891-897 (1986).

Karickhoff, S.W., in "Contaminants and Sediments" (R.A. Baker, ed.),m Vol. 2, pp. 193-205. Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, MI, 1980.

Klecka, G.M., and Maier, W.J., Appl. Environ. Microbial. 49, 46-53 (1985).

Kunc, F., and Rybarova, I., Soil Biol. Biochem. 15, 141-144 (1983).

Larson, R.J., in "Biotransformation and Fate of Chemicals in the Aquatic Environment" (A.W. Maki, K.L. Dickson and J. Cairns, Jr., eds.), pp. 67-86. Amercian Society for Micrtobiology, Washington, DC., 1980.

Lonsane, B.K., Singh, H.D., Nigam, J.N., and Baruiah, J.N., Indian J. Exp. Biol. 17, 1263-1264 (1979).

Mandels, G.R., in "The Fungi" (G.C. Ainsworth and A.S. Sussman, eds.), Vol. 1, pp. 599-612. Academic Press, New York, 1965.

McCVall, P.J., and Agin, G.L., Environ. Toxicol. Chem.. 4, 37-44 (1985).

Mihelcic, J.M., and Luthy, R.G., Pap., Int. Conf. hysichem. Boil. Detox. Hazard. Wastes, vol. 2, pp. 708-721. Technomic Publishing Co., Lancaster, PA, 1988.

Nash, R.G., and Woolson, E.A., Science 157, 924-927 (1967).

Neidhardt, F.C., Ingraham, J.L., and Schaechter, M., "Physiology of the Bacterial Cell" Sinauer Associates, Sunderland, MA, 1990.

Odum, E.P., "Fundamentals of Ecologyt" Saunders, Philadelphia, 1971.

Paris, D.F., and Rogers, J.E., Appl. Environ. Microbial. 51, 221-225 (1986).

Parker, L.W., and Doxtader, K.G., J. Environ. Qual. 12, 553-558 (1983).

Rijnaarts, H.H.M., Bachmann, A., Jumelet. J.C., and Zehnder, A.J.B., Environ. Sci. technol., 24, 1349-1354 (1990).

Rozich, A.F., Gaudy, A.F., Jr., and D'Adamo. P.C., Water Res. 19, 481-490 (1985).

Russell, J.A., and Baldwin, R.L., Appl. Environ. Microbial. 37, 531-536 (1979).

Schmidt, S.K., Simkins, S., and Alexander, M., Appl. Environ. Microbial. 50, 323-331 (1985).

Scow, K.M., Simkins, S., and Alexander, M., Appl. Environ. Microbial. 51, 1028-1035 (1986).

Suflita, J.M., Robinson, J.A., and Tiedje, J.M. Appl. Environ. Microbial. 45, 1466-1463 (1983).

Torsrensson, N.T.L., and Aamisepp, A., Weal Res. 17, 209-212 (1979).

Vashon, R.D., and Schwab, B.S., Environ. Sci. technol. 16, 433-436 (1982).

Volkering, F., Breure, A.M., Sterkenburg, A., and van Endel, J.G., Appl. Microbial. Biotechnol. 36, 548-552 (1992).

Walker, A., and Brown, P.A., Bull. Environ. Contam. Toxicol. 30, 365-372 (1983).

Wren, B.A., and Rittmann, B.E., Biodegradation 7, 49-64 (1996).

Yordy, J.R., and Alexander, M., Appl. Environ. Microbial. 39, 559-565 (1980).

Yoshida, F., and Yamane, T., Biotechnol. Bioeng. 13, 691-695 (1971).

Zimdahl, R.L., and Gwynn. S.M., Weed Sci. 25, 247-251 (1977).

ثانياً : الحدود الحرجة لمغذيات الكائنات الدقيقة Threshold

الملــوثات العضــوية فى العديد من المياه السطحية والأرضية والرواسب توجد فى تركيــزات منخفضة . حتى عند هذه المستويات القليلة جداً فإنها قد تمثل اهتمام . من بين الأسباب التى تجعل منها ذات أهمية عملية ما يلى :

أ – تحلــيل الخطر أدى إلى الاقتراح بأن العديد من السموم القليلة التأثير سوف تمثل خطورة وتحدث ضرر على جزء صغير من مجموع الإنسان التى تستهلك المياه والأغذيــة المحــتوية علــيها . الســموم المــزمنة تشمل تنوع من المسرطنات والمطفرات ومسببات التشوه الخلقى .

ب – بعض من الكيميائيات عند هذه التركيزات المنخفضة (ميكروجرامات لكل لتر) تكون سامة بشكل حاد للكائنات المائية .

ج– الــبعض يتعــرض للتركيز الحيوى داخل أنسجة الكائنات فى السلاسل الغذائية الطبيعية وفى النهاية تصل لمستويات ضارة على الأنواع فى المستويات الغذائية العالية فى السلاسل الغذائية هذه .

د – الــوكالات التشريعية فى الوكالات الحكومية أو القومية وضعت مستويات للعديد من الكيميائيات التى يعتقد أنها آمنة خاصة على الصحة العامة والتركيزات التى تحــددها دلائــل التشــريع أو المســتويات القياسية فى الغالب تكون منخفضة . المستويات فى مياه الشرب فى الغالب تبنى على أساس تحليل الخطر .

النواحى المتعلقة بالصحة العامة والنواحى الايكولوجية مع التركيزات المنخفضة من المــركب الكيميائى لاقت الاهتمام فى عمليات الانهيار الحيوى التى تؤثر على التركيزات الواطية جداً من الكيميائيات العضوية فى الماضى لم يعطى رجالات الميكروبيولوجى أى اهتمام لهذه المشكلة لأنها كانت من الأسهل تنمية وإنماء الكائنات عند تركيزات عالية من الوســيط والتــى تنتج أعداد كبيرة من الخلايا . لقد تزايد الاهتمام بهذه الظاهرة أحد هذه الظواهــر يتمثل فى وجود حد حرج أو بشكل خاص تركيز المصدر الغذائى الذى تحته لا تنمو الكائنات الدقيقة .

لصيانة النمو فإن كل كائن يجب أن ينفق أو يستهلك طاقة . فى الحيوانات والإنسان فإن الطاقة التى تستخدم تنعكس فى التمثيل الأساسى . فى الكائنات الدقيقة فإن كمية الطاقة التــى تســمح للكــائن بالبقاء حيا يطلق عليها طاقة الصيانة Maintenance energy . بالنســبة للكائــنات عضــوية الــتغذية Heterotrophs فإن هذه الطاقة تشتق من أكسدة

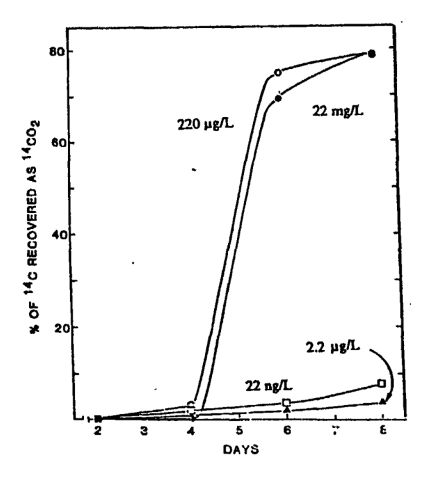
المــركبات العضوية . عندما يكون تركيز مصدر الكربون للنمو عاليا فإن انتشار الوسيط من المحلول إلى سطح الخلية والنقل المتتابع لتحقيق الحاجة لطاقة الصيانة وللعمليات التى تــؤدى إلـــى زيادة حجم الخلية والنمو والتضاعف . لا يحدث نفس الشىء مع المستويات المنخفضة من الوسيط . عند الأخذ فى الاعتبار انتشار الجزىء فقط من السائل إلى سطح الخلـــية (مـــع تجاهل النقل عبر الغشاء والذى لا يمكن أن يزيد عن المعدل الذى تستطيع الجزئيات الوصول إلى سطح الكائن) . حيث يقل تركيز الوسيط المنخفضة حتى مستوى مـــنخفض يســـتمر كما أن طاقة الصيانة تمثل نسبة مئوية عالية من كربون الوسيط التى تصـــل للكائن بواسطة الانتشار ولو أن نسبة مئوية أصغر تستخدم للنمو والتضاعف . مع بعـــض القـــيم الواطـــية فإن كل الطاقة فى صورة الكربون التى تصل (وتدخل) الخلية تستخدم ببساطة للحفاظ على الخلية حية ولا يستخدم شىء منها للنمو . مع هذا التركيز فإنه ولـــو أن الوســـيط يحدث له تمثيل فإن الخلايا لا تنمو وحجم المجموع والكتلة الحيوية لا تزيد. هذا التركيز يمثل الحد الحرج .

بالإضافة إلى ذلك إذا كان حجم المجموع فى البداية صغير جدا بحيث يكون الانهيار الحيوى لا شأن له وغير ممكن الكشف عنه أو كلاهما ومن ثم فإن غياب التضاعف سوف ينعكس فى غياب الانهيار الحيوى الكبير أو المحسوس وحتى لو كانت الكائنات الحية تمثل جـــزء من حزمة أو مجمع الوسيط لصيانة نفسها . الحد الحرج هو التركيز الأقل (الذى يصـــون الـــنمو ويمـــثل المستوى الذى تحته فإن النوع الذى يحتاج التضاعف حتى بسبب تغيير محسوس) تحقق هدم قليل أو لا هدم للمركب الكيميائى .

إمكانـــية وجـــود الحـــد الحرج أقترحت بداية بسبب وجود مستويات ثابتة نسبياً من الكـــربون العضوى الذائب فى المحيطات . هذا الكربون وفرضيا بسبب تركيزه المنخفض لم يكن ميسرا لتعقيد التضاعف الميكروبى وكذلك معدنة الكربون (Jann asch , 1987) مستوى الكربون العضوى المذاب هذا كان حوالى ١ مللجم / لتر فى مياه البحار وكان أقل من ٥ مللجم / لتر فى المياه العذبة مع محدوديات التغذية . Oligotrophic بالإضافة إلى ذلـــك إذا حدثت تدهور كبير لهذه المادة العضوية فإن التركيز يقل كلما زادت المسافة من ســـطح الماء حيث المادة العضوية تتكون وتنشأ عن طريق عملية البناء الضوئى بواسطة البلانكـــتون النباتية . بسبب عدم وجود دليل على الخفض الملحوظ مع العمق فقد افترض أن المعدنة يجب أن تكون بطيئة . هذا ولو أن هذا الخط من الأدلة لتعضيد وجود حد حرج للنمو يكون ضعيفاً بسبب :

أ – الكثير من المادة العضوية عندما تتركز تكون مقاومة داخليا للانهيار الميكروبى (Barber,1968).

ب- تركيــز بعض المكونات المائية قد يمثل حالة ثابتة بطيئة وذلك بأن الاتزان بين الــتكوين المستمر والمعدنة المستمرة . كمثال تركيز الأحماض الأمينية الفردية عــند موقــع علــى المحــيط الباســفيكى يتراوح من أقل من ٠,٠٥ وحتى ٣ ميكروجــرام / لتــر وهذه الأحماض الأمينية تتحطم باستمرار ومن ثم يجب أن تتكون بشكل ثابت لصيانة الكميات التى توجد (Willians et al., 1976) .



الشكل (٤-٧) : معدنة مبيد ٤,٢ – د الذى أضيف لمياه النــهر عند تركــيزات عديــدة (مأخوذة من Boething and Alexander , 1979 a) .

لقد تحصل على كثير من الأدلة الموثوق فيه من دراسات الانهيار الحيوى للمركبات المخلقــة فــى المياه والأراضى بسبب أن هذه المركبات لا تتكون حيويا فإن وجودها عند مســتويات ثابتة معقولة أو ثباتها عند مستويات منخفضة توضح أن البعض قد يتوقع عدم حــدوث الانهيار الحيوى . لقد أوضحت هذه الدراسات عدم حدوث انهيار حيوى فى فترة الاختــبار فيما تحت بعض التركيزات أو أن المعدل أقل مما هو متوقع من المعدلات التى

لوحظـــت مع المستويات العالية (إذا افترض أن المعدل يتناسب مع التركيز) (شكل ٤-٧) . فـــى الشكل (٤-٧) توجد بيانات تقليدية عن المياه العذبة والأراضى . من المؤكد أن الحـــد الحرج فى بعض الأحيان يكون منخفض جداً وفى بعض الأحيان يكون مرتفعا لحد كبيـــر . هـــذا ولو أن البيانات أدت إلى الاقتراح بأن الحد الحرج فى الغالب يكون حوالى ٠,١ وحتـــى ٥ ميكروجرام لكل لتر ماء أو لكل كيلوجرام تربة . فى الحالات التى يكون فـــيها المـــاء محتوى على المركب الكيميائى ويمر خلال وسط صلب (كريات زجاج أو تـــربة) والتـــى توجد فيها الكائنات الدقيقة فإن تركيز الحد الحرج الظاهرى قد يكون شاذ بســـبب أن المركب الكيميائى قد يهرب فى السائل الناتج من قاع عمود الجسيمات قبل أن تتحطم كل كميات المركب الكيميائى ببطء حتى هذه المستويات الواطية .

قـــد يوجد حد حرج للانهيار الحيوى للغازات . لذلك فإن تركيز الحد الحرج للميثان وانهـــياره فى التربة سجل بما يقارب ٠,٠٣ جزء فى المليون PPmr . (Bender and Canrad , 1993) .

القـــيم التجـــريبية المســـجلة فى الجدول (٤-٤) ليست مثيرة للاستغراب من رؤية بـــيانات الاستكشـــاف المتحصـــل علـــيها من تحليل العينات التى أخذت من النظم البيئية الطبيعية. كمثال فإنه فى المياه الطبيعية فى كندا والتى استقبلت NTA كان متوسط مستوى هـــذه المـــادة المخلبية ٥ ميكروجرام / لتر (اللجنة الدولية المشتركة ، ١٩٧٨) . بعض مـــركبات نونـــيل فينوكسى كاربوكسيليك أسيد تثبت فى مياه الأنهار عند تركيزات من ٢ وحتى ١١٦ ميكروجرام / لتر كما فى (Ahel et al., 1987) . على نفس المنوال فإن أنـــواع عديـــدة من الكيميائيات المخلقة توجد فى المياه السطحية على تركيزات منخفضة والمـــاء الأرضـــى يتلوث عرضياً بمبيد ٤,٢ - د وكذلك ٤,٢ - دايكلوروفينول ومازال يظهـــر وجـــودها بمســـتويات قليلة بعد سنوات عديدة بعد تحررها (Faust and Aly , 1984) .

جدول (٤-٤) : تركيزات الكيميائيات التى لا يحدث عندها انهيار حيوى أو يحدث ببطء عما هو متوقع

Chemical	Environmental source	Concentration (Ug per liter of water or kg of soil)	Reference
2,4 – D	Stream	2.2	Boethling and Alexander (1979a)
Sevin	Stream	3.0	Boethling and Alexander (1979a)
Aniline	Lake	0.1	Hoover et al. (1986)
4- Nitrophenol	Lake	1.0	Hoover et al. (1986)
2,4 –Dichlorophenol	Lake	2.0	Hoover et al. (1986)
Styrene	Lake	2.5	Fu and Alexander (1992)
Phenol	Lake	0.0015	Rubin and Alexander (1983)
Carbofuran	Soil	10.100[a]	Chapman et al. (1986)
2,4,5 –T	Soil	100	Mc Call et al. (1981)
1,2 – 1,3 – and 1,4 Dichlorobenzenes	Biofilm on glass	0.2 – 7.1[b]	Bouver and McCarry (1982)

[a] Concentration that did not result in a population increase to rapidly destroy a second addition of carbofuran .

[b] Concentration in effluent from a column containing glass beads supporting microorganisms degrading the chemicals .

لقـد لـوحظت مشـاهدات مماثلة عندما تم تمرير المياه العادم خلال التربة كوسائل لتحطـيم الكيميائـيات الضـارة بواسطة الفعل الميكروبى . فى الدراسات التجريبية فإن تركيـزات العديد من المركبات تقع تحت مرتبة المستويات التى لا يمكن الكشف عنها كما فـى المحالـيل التـى تحـتويها والتى تمر خلال أعمدة التربة ولكن مازالت نسبة مئوية محسوسـة لمـركبات ٢،١ – ٣،١٢ ، ٤،١ – دايكلوبنـزينات والداى أيزوبيوتيل فثالات موجـودة فى الماء المنساب وأن الجزىء الناتج من الانهيار الحيوى مثل داى (٢- اثيل هكسـيل) فثالات بمعدل ٧٠ نانوجرام / لتر لم تختفى كلية نتيجة المرور خلال الأرض

(Bouwer et al. , 1981) . البنزوفينون والداى اثيل والداى بيوثيل فثالات وجد أنها لا تختفـى عندما تمر بتركيزات منخفضة خلال أعمدة التربة لمحاكاة الترشيح السريع للمياه الملـوثة خـلال التربة والماء التى تتحرك خارج وبعيداً عن مواقع الترشيح الأرضية فى الحقل حيث وجدت تحتوى على ٠,٠٢ ميكروجرام كولوين ، ٠,٠٥ إلى ١,١٤ ميكروجرام زيلـين ، ٠,٠٧ وحتـى ٠,٥٠ ميكروجـرام نفثالـين ، ٠,٠٥ وحتـى ٣,١ ميكروجرام بنزوفينون ، ٠,٠١ وحتى ٢,٤ ميكروجرام من استرات الفثالات لكل لتر (Hutchins et al .m 1983) . كـل من هذه الكيميائيات تحدث له معدنة عند التركيزات العالية . على نفس المنوال فإن مرور محلول ٢,١ – دايكلوروبنزين خلال عمود الرمل يخفض التركيز من ٢٥ ميكروجرام / لتر إلى ٠,١ ميكروجرام / لتر . فى تيار الماء الملوث المشتق من الـتدفق الثانوى للمياه من المجارى التى تعرضت للترشيح السريع وجد عدد من المركبات التـى استمرت ثابتة على تركيز واطى فى رواسب المياه لأكثر من ٣٠ سنة فإن متوسط التركيـزات فى الماء الأرضى كانت ٢٠ – ٧٠ نانوجرام لمركبات ٣,٢ – دايمثيل –٢– بـيوتانول ، ٢– ميثيل –٢– هكسانول ، اثيل بنزين ، مشابهات بروبيل بنزين (Barder et al., 1988) وهـى المـركبات التى يحتمل أن يكون حدث لها تمثيل عند التركيزات العالية .

الحـدود الحـرجة قد تتأكد ولو أنها لم تكن متوقعة فى البداية إذا كان المركب محل الاهـتمام موجـود فى الزيت أو المذيب أو المذيب العضوى أو غيرها من السوائل غير المائـية . إذا كان توزيع المركب بين الوسط غير المائى والماء فى البداية ومن ثم يكون التركيـز فـى الماء منخفض جداً ومعظمه يكون فى الوسط غير المائى وأن المستوى فى المـاء والـذى تعمـل فيه الكائنات الدقيقة قد يكون أقل من الحد الأدنى للانهيار الحيوى (Efroymson and Alexander , 1995) .

فى بعض الحالات التى يتم فيها تحفيز المستعمرات الميكروبية على كريات الزجاج للحصـول علـى أفـلام حيوية Biofilms فإن التركيز الأدنى الذى تحته لا يحدث نمو للبيوفيلم يكون عالى بشكل محسوس وكمثال ١٠٠ إلى ١٠٠٠ ميكروجرام / لتر .

تحديد وجود تركيز حرج لنمو البكتريا فى المزرعة النقية يتعقد بواسطة مقدرة العديد من الأنواع على النمو فى الوسط الذى لم يضاف إليه مصدر كربون . الأملاح السائلة أو غيـر العضـوية تسـتخدم لتجهيز البيئة والهواء فى الوسط الغازى فوق البيئة السائلة فى الـزجاجة أو أن كليهما يحتويا تقليدياً على كفاية من المادة العضوية لتعضيد تضاعف هذه الأنـواع والتى قد تصل كثافتها إلى $١٠^{٤}$ وحتى $١٠^{٥}$ خلية لكل ملليلتر فى هذه البيئة التى

يجزم أنها خالية من الكربون . فى حالة ما إذا كان المجموع من الخلايا ١٠^٥ لكل ملليلتر يستهلك ١٠٠ نانوجرام من الوسيط لكل ملليلتر (أو ١٠٠ ميكروجرام لكل لتر) والحد الحرج عادة يكون أقل من ١٠٠ ميكروجرام / لتر يكون من الصعوبة مع هذه الأنواع لتوضيح أنها لا تستطيع النمو فى محاليل يضاف إليها قليل من الكربون لذلك فإن النمو يحدث حصريا على حساب الوسائط الملوثة غير الموصفة وليس على المركب محل الاختبار . هذه الصعوبة التجريبية ما هى إلا نتيجة للظروف الصناعية فى المزارع النقية لأن معظم الأنواع فى الطبيعة التى تقوم بهدم الجزئيات العضوية المخلقة يحتمل ألا تكون منافسات فعالة مع جيرانها من الأنواع على الكيميائيات التى تحدث طبيعيا . ولو أن العقبة أو الصعوبة التنفيذية فى المزرعة النقية يمكن التغلب عليها باستخدام الأنواع التى تنمو قليلا أو لا تنمو على الإطلاق فى وجود الكربون الملوث.

البحوث على المزارع النقية للبكتريا أظهرت بوضوح وجود تركيز حرج لمصدر الكربون الذى تحته لا يحدث تضاعف على الإطلاق . هذه القيمة تساوى ١٨ ميكروجرام / لتر مع بكتريا ايشيرشياكولاى وأنواع بسيدوموناس التى تنمو على الجلوكوز (Shehata and Marr , 1971) و ١٨٠ ميكروجرام / لتر لبكتريا ايروموناس هيدروفيلا التى تنمو على النشا (Van der koo et al., 1980) و ٢١٠ ميكروجرام لكل لتر مع بكتريا كورينيفورم التى تستخدم الجلوكوز ، وحوالى ٣٠٠ ميكروجرام / لتر لسلاسة بسيدوموناس النامية على حساب ٤,٢ -دايكلورفينول وحوالى ٥ ميكروجرام / لتر مع سالمونيللا تيفيموريوم التى تزود بالجلوكوز وكذلك ٢ ميكروجرام / لتر للبكتريا التى تمعدن الكونيولين . المخلوط الذى يحتوى على البكتريا اللا هوائية التى تهدم البنزوات والبكتريا التى تمثل H2 وتحول البنزوات ولكنها غير قادرة على تمثيل المركب تحت مستوى ٢٦ - ٧٩٠ ميكروجرام / لتر (Hopkins et al., 1995) . هذه المعلومة وكذلك الدراسات الفردية على أنواع من البكتريا البحرية التى لها حد حرج بتركيز ٠,١٥ وحتى أكبر من ١٠٠ مللجم / لتر (Jannasch , 1967) وقد اتضح أن التركيزات الحرجة تحتها لا تستطيع أنواع البكتريا الفردية للتضاعف تتباين بشكل كبير . بعض الأنواع لها حدود حرجة عالية مما يثير الدهشة بينما الأنواع الأخرى تكون قادرة على النمو مع تركيز منخفض حتى ٢ ميكروجرام / لتر وليس أقل من ذلك . هذه القيم ذات تأثير خاص على الانهيار الحيوى إذا كان المجموع صغير من البداية ومن ثم يكون التضاعف ضرورى للهدم المحسوس للوسيط . فى الحقيقة لوحظ أن المجموع المتوطن من البكتريا التى تقوم بتمثيل ٤,٢ - دانيتروفينول فى التربة لا تصان ولا تتضاعف إذا

كان التركيز ٠,١ مللجم / كجم ولو أن البكتريا تتضاعف عند تركيزات عالية (Schmidt and Gier , 1989) .

لقد تم تطوير نموذج على خلفية نظرية لتقدير التركيز الحرج للمركب العضوى المطلوب لتعضيد تضاعف البكتريا . تحت القيمة المحسوبة لا يزيد حجم المجموع . لقد وضع النموذج على أساس :

أ – المعدل الأقصى الذى عنده يستطيع الكائن اكتساب طاقة عند تركيز خاص من الوسيط .

ب– المعدل الذى عنده تستخدم الطاقة لصيانة حيويتها

لقد أمكن التنبؤ بأن الحد الحرج يوجد عندما يحتاج الكائن لمدد من الكربون لإعطاء الطاقة اللازمة للصيانة والتى تكون مساوية لمعدل انتشار المركب الكيميائى لسطح الخلية. تحت هذا التركيز يكون قليل جداً من الطاقة متاح للخلية بما يسمح بصيانتها ومن ثم تموت . المعادلة الخاصة بهذه العلاقة هى :

$$T = \frac{1/Y_{max}\,(R^2_d - R^2_b)/2}{D_{AB}\,C_b/p - (m/In2)\,(R^2_d - R^2_d)/2}$$

حيث T وقت التضاعف الأقصى للخلايا ، Y_{max} معامل الإنتاج ، Rb و Rd أقطار الخلية عند ظهورها الأول وعند وقت انقسام الخلية على التوالى ، D_{AB} انتشار المركب الكيميائى ، Cb تركيز المركب الكيميائى ، P كثافة الوزن الجاف للخلية (الوزن الجاف مقسوما على حجم الخلية) ، m تساوى معامل الصيانة . ثوابت الانتشار لمعظم الملوثات العضوية حوالى ١٠$^{-٥}$ سم٢ / ثانية . القيم الشائعة التى وجدت مع البكتريا هى ٠,٥٥ حجم وزن جاف / جرام وسيط ومع Ymax ، ٠,٣١ جرام وزن جاف / سم٣ مع p ، ١٥ مللجم وسيط / جم وزن جاف / h ساعة للعامل m . باستخدام هذه القيم الشائعة وفرضية أن قطر الخلية عندما تظهر لأول مرة بعد انقسام الخلية تساوى ٠,٥٠ ميكروميتر (Rb) وأن القطر قبل الانقسام الثانى للخلية يساوى ٠,٦٣ ميكروميتر (Rd) فإن فترات التضاعف الأقصى للخلايا مع تركيزات ١٠ ، ١,٥ ، ٠,٥ ميكروجرام وسيط لكل لتر هى ١,٧١ ، ٢١,٠ ، – ٥٧,٠ وساعات لا نهائية على التوالى ومن ثم فإن الحد الحرج لهذه الخلايا هو ٠,٢ ميكروجرام / لتر (Schmidt et al ., 1985) . من الواضح أن الحد

الحــرج الفعلى يجب أن يكون أعلى من ذلك الذى تم اقتراحه بواسطة النموذج لأن الخلية تحتاج طاقة للنمو وليس كل جزىء يصل لسطح الخلية يمر خلال الغشاء وليس كل جزىء يــنفذ يســتخدم . لــذلك فإن النموذج يقدم ويعطى قيمة دنيا . بالإضافة إلى أنه بسبب أن متطلــبات واحتــياجات طاقة الصيانة تختلف بشكل واضح فيما بين الأنواع وكذلك تكون الحــدود الحــرجة متباينة كثيراً . لقد استخدمت فرضيات متشابهة لحساب التركيز الحرج والذى تحته لا تصان بكتريا البيوفيلم .

يقــل الحد الحرج إذا كانت البكتريا التى تقوم بالتحول عندها بعض مصادر الكربون الــبديلة لهــا . فى المزرعة المستمرة لبكتريا البحار كمثال فإن التركيز الحرج لاستخدام الجلوكــوز وجــد يساوى ٠,٤٨ مللجم / لتر إذا كان السكر هو المصدر الوحيد للكربون ولكــنه ينخفض إلى ٨ ميكروجرام / لتر فى وجود الأرجينين وتقل أكثر فى وجود خليط مــن الأحماض الأمينية (Law and Button , 1977 0) . لقد تحصل على نتائج مشابهة مــع ســلالة بســيدوموناس التى تمثل ٣- كلوروبنزوات حيث وجد أن الحد الحرج كان منخفضــاً فــى حالــة وجود الأسيتات (Tros et al., 1976) . على نفس المنوال فإن المعــدل المنخفض للمعدنة عما هو متوقع كان ٠,٣٩ – وحتى ١,٥ نانوجرام من الفينول لكــل لتر بواسطة مخلوط من بكتريا مياه البحيرات وتزيد إلى المعدل المتوقع إذا أضيف تركيــزات عالــية كثيــراً من الأرجنين . فى بعض الأحيان مع انهيار البنزوات بواسطة مزرعة بها نوعين من البكتريا اللا هوائية فإن الحد الحرج يزداد مع الأسيتات . هذا يعنى أن الحــد الحــرج يــزداد فى وجود وسيط أخر . لقد تحصل على تأثير مشابه مع تمثيل الميثان بواسطة مزرعة مختلطة فى حالة وجود داى أو تراى – كلوروائيلين . لقد لوحظت ملاحظـــات قليلة جداً مع تحديد التى يحدث فيها تغير الحد الحرج بواسطة مصادر كربون ثانــية وتأثيــر الوسائط العضوية البديلة كان يعبر عنه فقط عندما يكون المجموع الخاص الــذى يقــوم بالانهــيار الحــيوى قادراً على التنافس بشكل فعال على المغذى الثانى فى المجتمعات التى تحتوى على أنواع أخرى .

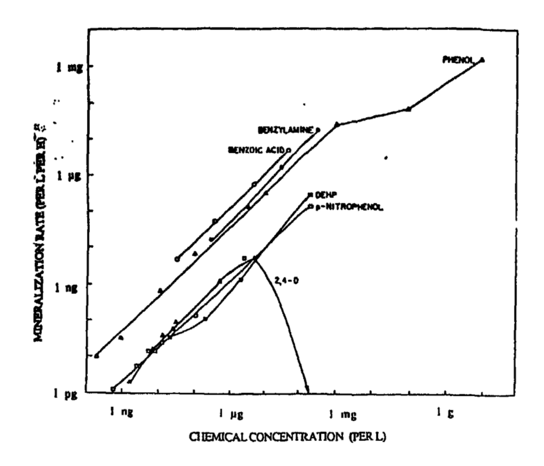
الحــد الحــرج قــد يوجد كذلك لأقلمة المجتمعات الميكروبية . لذلك فإن المجتمعات الميكــروبية للمــياه العذبة أصبحت متأقلمة للمعدنة لمركب ٤- نيتروفينول عند مستويات أعلــى وليســت أقل من ١٠ ميكروجرام / لتر لأن هذه الأقلمة يحتمل أن تكون دليل على الوقت اللازم كى تصبح الخلايا كافية كى تسبب فقد محسوس فى المركب الكيميائى حيث أن الحد الحرج قد يعكس خصائص النمو لكل الميكروب فى حد ذاته . هذا ولو أن تحفيز نشاط التمثيل فى الخلايا البكتيرية قد يكون له حد حرج حتى فى غياب النمو كما تأكد من

تحفيز انهيار مركب ٤,٣ – كلوروبنزوات بواسطة اكينتوباكتر بتركيزات أعلى من ١٦٠ ميكروجرام / لتر وليست أقل (Reber , 1982) .

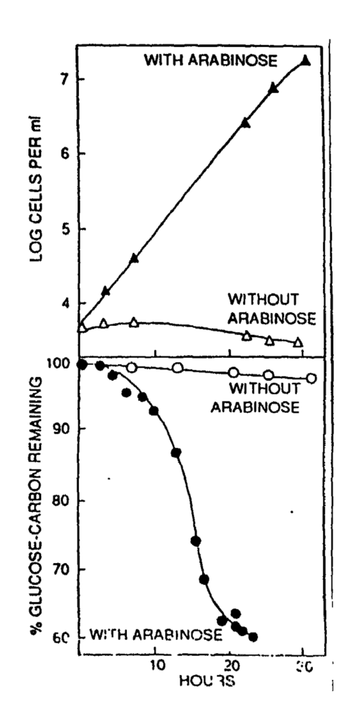
ظاهــرة الحد الحرج قد تكون مقيدة لمصادر الكربون ولا يحدث النمو عند تركيزات المغــذيات الأخرى تحت قيمة الحد الحرج وكمثال الفوسفور (Button , 1985) . عند هــذا الوقت فإن حدوث الحدود الحرجة للمغذيات الأخرى ودورها الكبير للانهيار الحيوى يكون نادرا .

حقيقة أن الانهيار الحيوى لبعض المركبات فى المزرعة النقية وفى الطبيعة لا تحدث تحــت تركيــز معين لا تعنى أن الحدود الحرجة توجد دائما أو على الأقل عند تركيزات يمكن قياسها بالطرق المتاحة . على العكس فإن العديد من الكيميائيات العضوية تحدث لها معدنـــة فـــى البيـــئات الطبيعية (أو فى العينات التى تجمعه من هذه البيئات وتختبر فى المعمل) عند مستويات تحتها تفشل الوسائط العضوية فى تعضيد النمو . فى المياه الجارية كمثال تحدث معدنة للجلوكوز مع ١,٨ نانوجرام / لتر والدايمثيل أمين والداى ايثانول أمين مع تركيز أقل من ١٠ نانوجرام / لتر وتحدث معدنة خطية لكحول ايزوكسيلات فى المياه مع ٣٣ نانوجرام / لتر . فى مياه البحيرة تأكد حدوث معدنة للنزيل أمين مع أقل من واحد نانوجـــرام / لتـــر والفينول عند ٠,١٠ نانوجرام / لتر والأنيلين عند ٥,٧ نانوجرام / لتر والمـــركب ٤,٢ – د عند ١,٥ نانوجرام / لتر وداى (٢– اثيل هكسيل) فثالات عند ٢١ نانوجرام / لتر (الشكل ٤–٨) .

العديـــد مـــن البيـــئات تحتوى على مستويات عالية من الكربون فى زيادة عن تلك المطلـــوبة لتعضيد النمو أو المستويات التى تخلق بشكل ثابت بواسطة إخراجات الكائنات الأخـــرى (مـــثل البلانكتون النباتية) أو بواسطة إضافات جديدة تحت هذه الظروف فإن الطاقـــة المطلـــوبة للصـــيانة ونمو المجموع الذى يهدم المركبات محل الاهتمام قد تجابه وتـــتحقق بواســـطة استخدام الجزئيات العضوية الأخرى . كما سيناقش بعد فإن الكائنات الدقيقة قد تقوم بتمثيل اثنان أو أكثر من الوسائط العضوية فى نفس الوقت مما يشير إلى أن تركيزاتها لن تزيد كثيرا . المركب الذى يصون النمو ويوجد عند مستويات أعلى من الحد الحرج يطلق عليه " الوسيط الأولى " والمركب الذى يكون تحت الحد الحرج ولكنه مازال مستمر فى الهدم يطلق عليه " الوسيط الثانوى " .



شـــكل (٤-٨) : معـــدلات الانهيار الحيوى فى مياه البحيرات للعديد من المركبات العضوية التى أضـــيفت عـــند مـــدى واسع من التركيزات (Rubin et al., 1982) كما فى الســـالمونيللا التى له حد حرج للنمو على الجلوكوز أقل من ٥ ميكروجرام / لتر وتكـــون قادرة على هدم هذا السكر عند مستوى ٠,٥ ميكروجرام / لتر إذا كانت البكتريا تتضاعف على حساب الأرابينوز الذى كان يوجد فى البداية على مستوى ٠,٥ مللجم / لتر .



شكل (٤-٩) : عدد السالمونيللا ومعدنة الجلوكوز المعلم إشعاعيا (٠,٥ ميكروجرام / لتر) فى البيـــئة مـــع وبدون الأرابينوز على مستوى ٥ مللجم / لتر . لقد تم تقدير معدنة الجلوكوز فقط (Schmidt and Alexander , 1984) .

REFERENCES

Ahel, M., Contrad, T., and Giger, W, Environ. Sci. technol. 21, 697-703 (1987).

Anderson, J.E., and McCarty, P.L., Environ. Sci. technol. 31, 2204-2210 (1997).

Barber, L.B., II. Thurman, E.M., Schroeder, M.P., and Le Blanc, D.R., Environ. Sci. technol. 22, 205-211 (1988).

Bender, M., and Conrad, R., Chemosphere 26, 687-696 (1993).

Bosma, T.N.P., Middeldorp, P.J.M., Schraa, G., and Zehnder, A.J.B., Envron. Sci. technol. 31, 248-252 (1997).

Button, D.K., Microbiol. Rev. 49, 270-297 (1985).

Chapman, R.A., Harris, C.R., and Harris, C., J. Environ. Sci. health, Part B B21, 125-141 (1986).

Efroymson, R.A., and Alexander, M., Environ. Sci. Technol. 29, 515-521 (1995).

Fause, S.D., and Aly, O.M., J. Am. Water Works Assoc. 56, 267-279 (1964).

Fu, M.H., and Alexander, M., Environ. Sci. Technol., 26, 1540-1544 (1992).

Goldstein, R.M., Mallory, L.M., and Alexander, M., Apl., Environ. Microbial. 50, 977-983 (1985).

Hoover, D.G., Borgonovi, G.E., Jones, S.H., and Alexander, M., Apppl. Environ. Microbiol. 51, 226-232 (1986).

Hutchins, S.R., Tomson, M.B., and Ward, C.H., Environ. Toxicol. Chem.. 2, 195-216 (1983).

International Joint Commission, 1978. Cited by J.M. Tiedje, in "Biotransformation and Fate of Chemicals in the Aquatic Environment" (A.W. Mnaki, K.L., Dickson, and J. Cairns, Jr., eds.) pp. 114-119. American Society for Microbiology Washington DC, 1980.

Jannasch, H.,W., Limnol. Oceanogr. 12, 264-271 (1967).

Katayama, A., Fujimura, Y., and Kuwatsuka, S., J. Pestic. Sci. 18, 353-359 (1993).

Larson, R.J., Vashon, R.D., and Games, L.M., and "Biodeterioration 5" (T.A. Oxley and S. Barry eds.), pp. 235-245. Wileyt, Chichester, 1983.

Law, A.T., and Button, D.K., J. Bacteriol. 129, 115-123 (1977).

McCall, P.J., Vrona, S.A., and Kwelley, S.S., J. Agric. Food Chem. 29, 100-107 (1981).

Namkung, E., Stratton, R.G., and Rittmann, B.E., J. Water Pollut. Control Fed. 55, 1366-1372 (1983).

Reber, H.H Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol. 15, 138-140 (1982).

Rubin, H/E., Subba-Rao, R.V., and Alexander, M., Appl. Environ. Microbial. 43, 1133-1138 (1982).

Schmidt, S.K., Alexander, M., and Schuler, M.L., J. Theor. Biol. 114, 1-8 (1985).

Shehata, T.E., and Jarr, A.G., J. Bacteriol. 107, 210-216 (1971).

Tross, M.E., Bosma, T.N.P., Schraa, G., and Zehnder, A.J.B., Appl. Environ. Microbial. 62, 3655-3661 (1996).

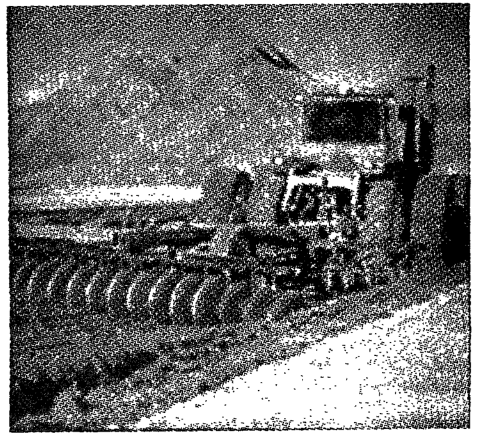
Ursine, C., Chemosphere 14, 1539-1550 (1985).

van der Kooij, D., Visser, A., and Jijnen, W.A.M., Appl. Environ. Microbial. 39, 1198-1204 (1980).

van der Meer, I.R., Roelofsen, W., Schraa, G., and Zehnder, A.J.B., FEMS Micxrobiol. Ecol. 45, 333-341 (1987).

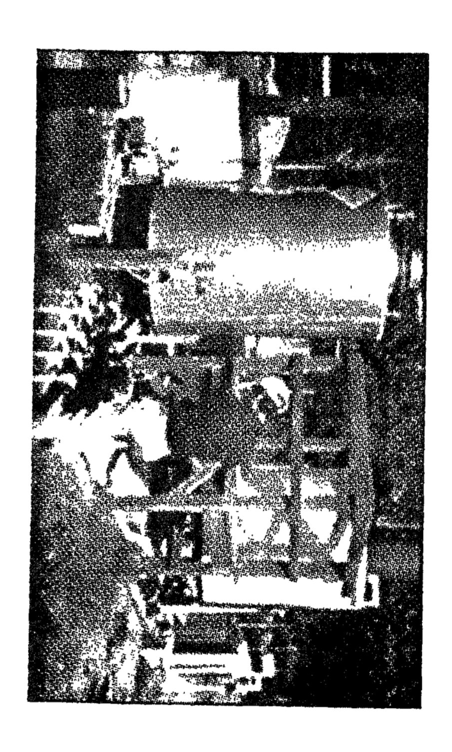
Williams, P.J. Le B., Berman, T., and Holm-Hansen. O., Mar. Biol. (Berlin) 35, 41-47 (1976).

Land farming bioremediation: tilling for aeration

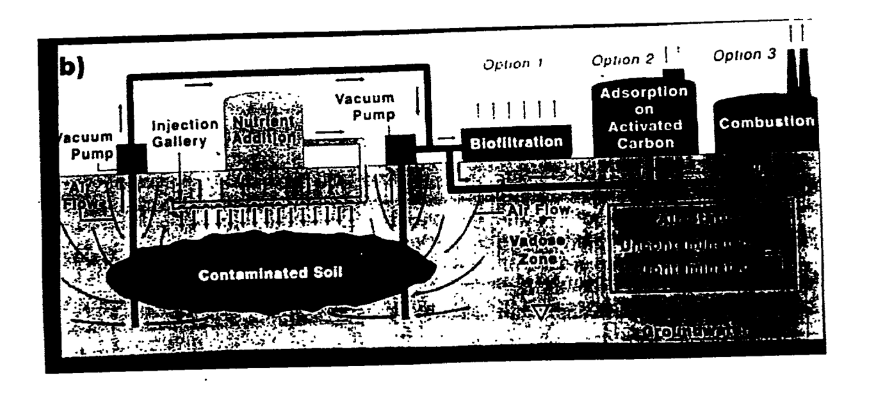


Large scale soil pile bioremediation

Pump and treat / biostimulation



Multi component treatment systems



الباب الخامس

الهندسة الحيوية للأراضى والمياه الجوفية
ودور التمثيل المرافق على الملوثات

أولاً : الهندسة الحيوية فى المعالجة بالميكروبات للتخلص من الملوثات

الاصطلاح " هندسة حيوية Bioengineering " يعنى اتحاد النظام الحيوى والنظام المهندس للمعالجة الخاصة بالتلوث الكيميائى غير المرغوب . فى معظم الحالات فإنه يشير إلى استخدام الطرق الهندسية لموائمة و / أو تعظيم العملية الحيوية الجارية فعلاً . فى هذا المقام سوف نناقش الهندسة الحيوية فى الداخل In situ وفى الخارج Ex situ للأراضى والمياه الجوفية . هذه البيئات يمكن أن تتلوث أو تنتج من التسرب أو السرسبة من تنكات التخزين ومن الصرف العرضى أو من الانفراد من الجرارات أو عربات قطار البضائع وفى الصرف الصناعى وفى التسيل من أماكن دفن النفايات فى الأراضى وكذلك من تتابع الأنشطة الزراعية . المعالجة فى الداخل In situ تعنى الأداء الخاص بالمعالجة فى نفس موقع التلوث . مميزات المعالجة بالهندسة الحيوية فى نفس المكان أنها لا تتطلب حفر المادة الملوثة وتحريكها إلى موقع اخر كما أنها تسمح باستمرار الانشطة فوق الأرض كما أنها تقلل أو تحجم التعرض للملوثات . المعالجة خارج موقع التلوث Ex situ يعنى الاستخلاص و / أو حفر المادة الملوثة للمعالجة فوق الأرض فى نظام المعالجة الهندسية .

أهداف عملية المعالجة بالهندسة الحيوية تتشابه وتتشارك مع عمليات المعاملة الحيوية التقليدية . فى نظم المعاملة الحيوية التقليدية يتم هندسة وعاء المعالجة لتحقيق ظروف مثلى للكائنات الدقيقة كى تنمو . نتيجة لنموها فان الكائنات الدقيقة سوف تقوم بتمثيل المركب أو المركبات محل الاهتمام وفى العادة تؤدى الى انتاج منتجات نهائية غير ضارة Innocuous . من أمثلة هذا المفهوم مصانع معاملة المياه العادم . لهذا الغرض فإن الظروف فى وعاء المعاملة (خزان كبير) تكون مناسبة ومثالية (درجة حموضة مضبوطة ، مهواة جيدا ، معدات التحكم فى معدلات الانسياب بما يحقق وقت تلامس مناسب) لتحفيز وتشجيع الانهيار الحيوى للمواد العضوية فى المياه العادم . فى نظام المعالجة بالهندسة الحيوية فانه بدلا من استخدام تنك مصنع لإعالة أو حدوث عملية العلاج

فـإن بيـئة التربة يمكن أن تهندس حيويا لعمل وعاء المعالجة فى مكانه وتحقق الظروف المثلى للنمو للكائنات الموجودة فى الداخل . التطبيق الفعال لهذا النوع من المعاملة الحيوية يمكـن أن يؤدى إلى هدم أو تكسير كامل للملوث أو الملوثات وتحويلها إلى منتجات نهائية غير ضارة فى العديد من الحالات .

الإدخـال الناجح لطرق وتقنيات المعالجة بالهندسة الحيوية يتضمن اقترابات متعددة المجـالات تـتطلب مدخلات من خبراء فى الميكروبيولوجى والكيمياء والجيولوجيا وعلم التـربة والهندسـة البيئية والهندسة الكيميائية (١٨) . لكى نستخدم الهندسة الحيوية بنجاح لمعالجة مشاكل التلوث البيئى فإن الخطوة الأولى تتمثل فى الفهم الواعى لخصائص منبت الوسـط الـذى يجب معاملته وكذلك خصائص (الطبيعية والكيميائية والميكروبيولوجية) للملوث أو الملوثات .

خصائص المنبت أو مادة الوسط Matrix Characteristics

الهـدف الشـامل لعملية الهندسة الوراثية الحيوية يتمثل فى توفير الظروف المثالية للبكتريا الداخلية بحيث تستطيع تمثيل الملوث أو الملوثات محل الاهتمام فى معظم الطرق الفعالـة الممكـنة . فيما يلى وسف مختصر للتربة / البيئات الخاصة تحت السطح والمياه الجوفـية والتـى تـؤخذ فـى الاعتبار لعمل التصميم المناسب لعملية المعالجة بالهندسية الحيوية.

الأرض / تحت السطح Soil / Subsurface

تـتكون التـربة مـن جسيمات تنتج من التجوية Weathering (التفكك والتحلل) للصـخور وتحلـل الخضرة (٣٧) . كجزء فى تعريف التربة يجب تضمين الهواء والماء على امتداد المادة الصلبة . التربة Soil مصطلح يستخدم لوصف " المصادر الطبيعية التى تقـع علـى سطح الأرض كسلسلة متصلة من الأنواع المختلفة من الأراضى " . التصميم المناسب وإنشاء نظام المعالجة بالهندسة الحيوية يكون من الأهمية فهم الخصائص الطبيعية والكيميائية والحيوية للتربة محل الاهتمام .

خصائص التربة تختلف بشكل كبير من منطقة لأخرى كما أنها قد تختلف بشكل كبير داخـل نفـس المـنطقة مكانياً وفى العمق . الخصائص التى تعرف نوع التربة هى قدرة التـبادل الكاتيونـى ونـوع معـدن الطين والتدرج والنفاذية وحد السيولة ومحتوى المادة العضوية وحجم الجسيمات ودرجة الحموضة والمسامية وقوام التربة . التعريف المختصر لكل من هذه المصطلحات مدون فى جدول (٥-١) . لوصف عدم تجانس التربة تم وضع وتطويـر الـتجانس ونظم التقسيم . من أكثر التقسيمات الشائعة الاستخدام الاثنان وهما :

نظـــام تقســـيم التربة الموحد (USCS) ونظام تقسيم التربة الأمريكى الشامل فى وزارة الـــزراعة الأمـــريكية (USDA)٠ فهم عدم تجانس مادة الأرض يؤخذ فى الاعتبار لأنه عامل محدد فى المعالجة لأن هذه الخصائص تؤثر على حركة الملوث أو الملوثات وكذلك حركة الماء والهواء وهى ضرورية لتعميم الهندسة الحيوية الناجحة للتخلص من الملوثات والمواد الغريبة .

الماء الأرضى Ground water

كل المياه تقع تحت سطح الأرض يشار إليها بالمياه الأرضية . الماء الأرضى يوجد فى منطقتين مختلفتين كما فى الشكل (٥-١) . المنطقة غير المشبعة التى توجد تحت سطح الأرض مباشـــرة تحـتوى على الماء والهواء . فى معظم المناطق توجد المنطقة المشبعة تحـــت المـــنطقة غير المشبعة . هذه المنطقة تتميز بكل ما هو مفتوح (فراغات المسام) والتـــى تمـــلأ بالمـــاء . تـــبعا للحصر الجيولوجى الأمريكى اتضح أن الماء الذى يقع فى المـــنطقة المشبعة هو الماء الوحيد الذى يطلق عليه الماء الأرضـى . تجديد أو إعادة الملأ للمـــنطقة المشبعة تحدث خلال ترشيح الماء من سطح الأرض خلال المنطقة غير المشبعة وهـــو ما يطلق عليه الهداب الشعرى Capillary fringe . الماء فى هذه المنطقة يمسك بواسطة الجذب السطحى . جدول الماء Water table هو المستوى الموجود فى المنطقة المشـــبعة الـــذى عـــندها يمسك الماء بواسطة الجذب السطحى . يمكن الرجوع للدراسات المرجعية ٢١ ، ٢٧ ، ٤١ .

النشاط الميكروبى فى التربة والماء الأرضى

الأراضـــى تحت السطح توفر مأوى مناسب لتضاعف الكائنات الدقيقة . هذا ولو أن الـــتوزيع الرأســـى للكائـــنات الدقيقة فى التربة يختلف بشكل كبير تبعا لنوع التربة . نوع التربة يقدر ما إذا كانت الملوثات تنهار حيوياً عندما تمر من منطقة الفادوز .

جدول (٥-١) : قاموس عن المعايير المستخدمة فى تقسيم الأراضى

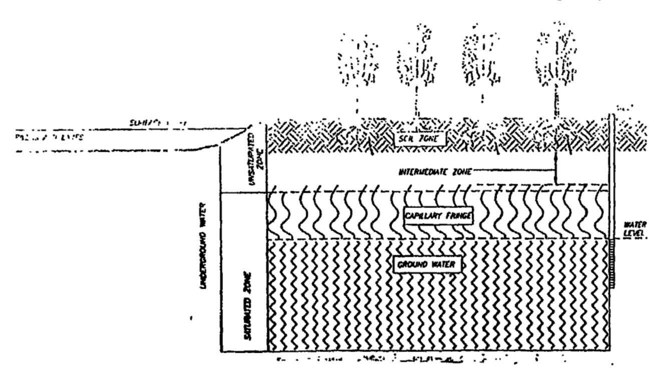
المصطلح	التعريف
سعة التبادل الكايتونى Cation exchange capacity	يحدث التبادل الكاتيونى عندما (الجسيمات المشحونة كهربيا) تكون الأيونات فى المحلول تحل محل الأيونات المرتبطة بالمواد الجيولوجية . الاصطلاح التبادل الكاتيونى يشير إلى التبادل بين الكاتيونات التى تتوازن مع شحنة السطح على سطح التربة والكاتيونات الذائبة فى الماء .
نوع معدن الطين Clay type	معادن الطين عبارة عن مجموعة من معادن السليكات المعقدة وبالضرورة الومنيوم . معظم معادن الطين تنتمى إلى الكاؤولين وسمكتيت (مونتموروليت) والاليت وتعتبر الميكاس والكلورتيات قريبة منها .
المسامية الفاعلة Effective porosity	هى نسبة وفى العادة يعبر عنها كنسبة مئوية للحجم الكلى للفراغ Voids المتاح لنقل السائل إلى الحجم الكلى للوسط المسامى .
التدرج Gradetion	أسلوب وخطوات التقسيم الاعتباطى والتصنيفى للمدى الضررورى المستمر لحجوم الجسيمات (للتربة والرواسب أو الصخر) فى سلاسل للأقسام أو التدريجات لغرض قياسية المسميات للتحليل الاحصائى .
النفاذية الحقيقية Intrinsic permeability	مقياس السهولة النسبية التى من خلالها ينقل وسط المسام السائل تحت تدرج مؤثر . النفاذية الحقيقية هى خاصية الوسط لوحده الذى يعتمد على شكل وحجم الفتحات التى يتحرك السائل خلالها .
حدود السائل Liquid Limit	محتوى الماء الحاجز بين حالات النصف سائلية والبلاستيكية للتربة .
محتوى المادة العضوية Organic matter content	يتعلق او يرتبط بكمية (نسبة مئوية) الكربون فى المادة . المركبات العضوية فيها ايدروجين مرتبط مع الكربون .
حجم الجسيمات Particle size	الأبعاد العامة مثل متوسط القطر أو الحجم للجسيمات فى الراسب أو الصخر أو الحبيبات ذات المعدن الخاص الذى يكون الراسب أو الصخر بناء على فرضية أن الجسيمات كروية أو أن المقاييس يمكن التعبير عنها كأقطار للكريات المكافئة . من الشائع قياسها بواسطة الغربلة أو بواسطة حساب اللزوجة N أو تقدير مساحات الصور الميكروسكوبية .
درجة الحموضة pH	اللوغاريتم السالب لنشاط أيون الايدروجين فى المحلول وهو مقياس للحموضة أو القاعدية .
المسامية Porosity	مقياس الفراغ البينى الذى يوجد فى الصخر (أو التربة) معبرا عنه كنسبة مئوية للفراغ إلى الحجم الكلى أو الشامل للصخر .
قوام التربة Soil texdure	الحالة الطبيعية للتربة تبعا للنسبة النسبية للرمل والسلت والطين .

* يمكن الرجوع للدراسات لمرجعية ٧ ، ١٧ ، ٤١ .

هناك دراسات عديدة تناولت الانهيار الميكروبى للملوثات المختلفة فى التربة (المراجع ٣٤ ، ٦١ ، ٦٢ ، ٦٤) . هناك دراسات تشير إلى أن الطبقة الصلبة تحت الماء تحتوى على مجاميع من الميكروبات (٦ ، ٢٢ ، ٢٦ ، ٢٩ ، ٣٠) . كذلك توجد دراسات عديدة عن الانهيار الميكروبى للملوثات الكيميائية فى هذه البيئات (١ – ٣ ، ٢٤ ، ٣١ ، ٣٥ ، ٤٣ ، ٤٩ ، ٥١ ، ٦٠ ، ٦١ ، ٦٣) .

خصائص أو صفات الملوث The properties of the contaminant

طبيعة الملوث أو الملوثات توضح أو تملى ما إذا كانت العمليات الحيوية يجب أن تؤخذ فى الاعتبار للمعالجة الحيوية . لذل فإن الخطوة الأولى فى تقييم التطبيقات الممكنة للهندسة الحيوية تتمثل فى فهم خصائص الملوثات . المكان الأول لجمع المعلومات عن الملوث هو " بيانات أمان المادة Safety data sheet (MSDS) . هذه وثيقة تجهز وتقدم بواسطة صانع المركب وهى تتضمن الصفات الطبيعية والكيميائية والتوكسيكولوجية. يجب عمل حصر مرجعى كذلك لتوضيح ما إذا كان الانهيار الحيوى لمركب ما أو للمركبات الخاصة قد تحقق أو بيان الصعوبات فى هذا المقام . وكالة حماية البيئة الأمريكية EPA تملك بيانات عديدة يمكن الاستفادة منها فى هذا المقام مثل ATTIC (المرجع ٦١) VI SI TT (المرجع ٦٣) .



شكل (٥-١) : رسم توضيحى يمثل الماء الأرضى Underground water

الهـدف مـن هـذا البحث الحصول على الكثير من المعلومات حول الملوثات بقدر الإمكـان بما يمكن من التنبؤ بمسارات الهجرة المؤثرة وتقييم ما إذا كانت الظروف حول الموقـع مناسبة أو يمكن جعلها مناسبة للفعل الميكروبى على الملوثات . هذا يتضمن فهم الخواص الطبيعية والكيميائية والميكروبيولوجية للملوث .

الصفات الطبيعية الكيميائية Physicochemical properties

تقديـر الصفات الكيميائية للملوث ضرورية لتقييم المآل والنقل المؤثر وكذلك تحديد الفاعلـية للانهـيار الحـيوى . الصفات التالية تستخدم لتوصيف الملوث وتحديد مسارات الهجرة أو الحركة المؤثرة بمجرد أن يتحرر وينفرد ويصل إلى البيئة (١٧ ، ٣٩ ، ٤١ ، ٤٧) .

الكـثافة Density : كثافة المادة هى نسبة كتلتها إلى حجمها . هذا المعيار هام فى تقيـيم مـا إذا كانت السوائل والمواد الصلبة سوف تطفو أو تغرق فى الماء أو ما إذا كان الغاز أخف أو أثقل من الهواء .

معامل ادمصاص الأراضى Adsorption coefficient for soils : الدرجة التى إليها يوزع الملوث نفسه بين الأوساط أو المراحل الصلبة أو السائلة فى التربة المشبعة أو غيـر المشـبعة بالمـاء وهى نتيجة للعديد من الصفات الطبيعية والكيميائية لكلا الملوث والتربة . المعيار Koc يستخدم لتوضيح ميل الملوث للادمصاص . Koc هى نسبة كمية المـركب الكيميائى المدمصة لكل وحدة وزن من الكربون العضوى فىالتربة إلى تركيز الملـوث فى المحلول عند الاتزان . درجة الادمصاص لن تؤثر فقط على حركة الملوثات ولكنها قد تؤثر على التطاير والانهيار الضوئى والتحلل المائى والانهيار الحيوى .

الـذوبان فى الماء Solubility in water : هو مقياس للدرجة التى عندها يذوب المبـيد فـى المـاء . الذوبان فى الماء هو من وظيفة الحرارة . وجود الأملاح الذائبة أو المعـادن فى الماء قد يؤثر كذلك على الذوبانية . المادة العضوية التى تذوب طبيعيا تؤثر كذلك على ذوبانية الملوثات .

الذوبان فى المذيبات المختلفة Solubility in various solvents : هذا مقياس للدرجـة التـى عـندها يـذوب فيها سائل فى سائل آخر أو مذاب صلب فى مذاب سائل والغازات فى السوائل . هذه الذوبانية تعتمد كذلك على الحرارة . هذا المعيار هام ومن ثم يجب أن يؤخذ فى الاعتبار عندما يوجد أكثر من ملوث واحد فى نفس الموقع .

معامــل التجــزىء بــين الأوكــتانول والماء Octanol – water partition coefficients : هــذا مقياس يوضح ميل الملوث أو الملوثات للتوزيع بين التربة والماء الأرضى . Kow هو معامل التوزيع بين الأوكتانول – الماء وهو يعرف بأنه نسبة تركيز الملــوث أو الملــوثات فــى وسط الأكتانول إلى تركيزه فى الوسط المائى فى نظام ثنائى الوسط أوكتانول – ماء .

التطاير من التربة Volatilization from soil : هذه هى العملية التى بواسطتها يتطايــر الملوث فى صورة بخار من التربة إلى الغلاف الجوى . كي يستمر تواجد ودوام ثــبات الملــوث فــى الأرض يتوقف على تطاير الملوث . العوامل مثل خصائص التربة وصفات الملوث وظروف الموقع تؤثر على المعدل الذى يتطاير المركب من التربة .

التطاير من الماء : هذه هى العملية التى عن طريقها يتبخر الملوث فى صورة بخار إلــى الغلاف الجوى من الماء . ميل الملوث للتطاير من الوسط المائى إلى الغلاف الجوى أو فى الأرض يمكن تقديره من قانون Henry's Law يشير أو ينص هذا القانون على أنه عندما يصبح المحلول مخفف جداً فإن الضغط البخارى للملوث يتناسب مع تركيزه أى أن الضغط البخارى للملوث يكون مساويا لثابت قانون هنرى مضروباً فى تركيز الملوث فى الماء .

قيم هذه المعايير يمكن الحصول عليها أو تقديرها من مصادر متعددة مثل Lyman et al., (99) ، Mercer et al., (41) و Verschueren (58) .

الخصائص الميكروبيولوجية Microbiological properties

عــندما نقــوم بتقيــيم أهمية ومقدرة استخدام العمليات الميكروبيولوجية فى معالجة الأراضـــى الملــوثة والمياه الجوفية يكون من المفيد وضع قائمة بمتطلبات النمو البكتيرى الــذى يعتبر أساس التقييم كما اقترح بواسطة Porkin and Calabrin (45) . إذا كانت مــادة الموقــع قابلــة للهندسة الحيوية لمواكبة هذه المعايير فإن استخدام المعالجة الحيوية ســتكون اختــبار عملى للمعالجة . هذه القائمة تتضمن مصدر الكربون والطاقة ومستقبل الالكترون (طبيعة البيئة) والمغذيات والحموضة الملائمة والحرارة وغياب المواد السامة والملامسة المناسبة . فيما يلى عرض مختصر لهذه المعايير .

مصــدر الكــربون والطاقة : كى تصون الكائنات الدقيقة نفسها يجب تواجد مركبات عضــوية قابلــة للانهيار الحيوى كى تعمل كمصدر للكربون والطاقة . المادة الملوثة أو الملــوثات قد تقوم بهذا العمل فى بعض الحالات . ولو أن هذا يعتمد على تركيز الملوث

والميكانيكية التى يتحول بواسطتها من خلال الاستخدامات الأولية أو الثانوية أو من خلال التمثيل المرافق .

مستقبل الالكترون : مستقبل الإلكترون هو المادة التى تقبل الالكترونات خلال تفاعل الأكســدة – الاختزال (وهى العملية التى يتكسر بواسطتها الملوث إلى نواتج نهائية غير ضــارة) . الأكســجين هو مستقبل الإلكترون فى البيئات الهوائية . النترات هو مستقبل الإلكتــرون فــى البيــئات ناقصة الأكسجين . الكبريتات وثانى أكسيد الكربون أو المواد العضوية المختزلة تعمل كمستقبلات للإلكترون فى البيئات اللا هوائية .

المغــذيات : المغــذيات هــى مواد تؤخذ للداخل بواسطة الكائنات الدقيقة من بيئاتها وتستخدم فى تفاعلات التمثيل . المغذيات عبارة عن مواد مثل النتروجين (الذى يمكن أن يــوجد فى صورة أمونيوم ، نتريت ، نترات ، أو نتروجين عضوى ، والفوسفور (يوجد كأرثوفوســفات) وكبــريت (مطلوب كسلفات فى البيئات الهوائية وسلفيد فى البيئات اللا هوائــية) . قد توجد مواقف قد لا توجد فيها العناصر الدقيقة (مثل البوتاسيوم ، الحديد ، موليبدينم ، زنك) بكميات كافية وقد تكون هناك حاجة لإضافتها .

درجة الحموضة الملائمة : مع معظم الأنشطة الميكروبيولوجية فإن درجة الحموضة pH يجب أن تحفظ فى مدى ٦,٥ – ٨,٥ .

درجــة الحرارة : درجة الحرارة من العوامل الهامة بسبب وجود مدى خاص تعمل فيه مسارات التمثيل الميكروبيولوجى والإنزيمات بكفاءة . بالنسبة لنظم المعالجة بالهندسة الحــيوية فإن درجة الحرارة تؤثر على فترة التلامس المطلوبة وللمعاملة الهوائية وذوبان الأكسجين .

غياب المواد السامة : المادة السامة واحدة من تلك المواد التى تعمل على تثبيط الذى عــنده يحدث النشاط الميكروبيولوجى . ما إذا كانت المادة سامة أم لا تعتمد على التركيز وخصائص المادة ومقدرة الكائنات الدقيقة على التكيف مع وجودها وكذلك وقت التعرض .

التلامس المناسب : كى يحدث الانهيار الحيوى للملوث يجب أن يكون هناك تلامس كافــى بــين المــادة الملوثة والكائنات الدقيقة . هذا يعتبر معيار محدد يجب أن يؤخذ فى الاعتــبار عــند تصــميم نظام الهندسة الحيوية . يجب تحقيق تلامس مباشر بين الملوث والكائنات الدقيقة التى تقوم بعملية الانهيار الحيوى والمواد المصححة الأخرى (المغذيات ، مــانح الإلكترون ، ضابطات درجة الحموضة) . بالنسبة لنظم المعالجة فى نفس الموقع فإن هذا يتأثر بشكل كبير بواسطة الخصائص الهيدرولوجية للموقع .

أمثلة عن تكنولوجيا عملية الهندسة الحيوية لمعالجة التربة والمياه الجوفية

العديـد مـن العـوامل تؤثر عل الاختيار المناسب للمعالجة من خلال نظم الهندسة الحيوية . هذه تشمل طبيعة الملوث أو الملوثات ودرجة التلوث وخصائص الموقع وأهداف التنظيف والاقتصاديات . ليس في الإمكان أن تجد اقتراب منفرد للمعالجة يناسب كل موقع وأى ملـوث ويصـلح لكـل موقف للمعلجة . لذلك لا يوجد نظام واحد للمعالجة الحيوية يصـلح للتطبيق مع جميع مواقف والحالات التى تتطلب المعالجة . يجب أن يقيم كل موقع منفـرداً وعلـى حدة . التصميم الملائم والتنفيذ وتطبيق عملية المعالجة بالهندسة الحيوية تـتطلب اقتـراب مـتعدد النواحـى والمعـرفة لتوصيف الهيدروجيولوجية والخصائص الجيولوجـية والكيميائية والميكروبيولوجية للموقع والوضع بكفاءة . عندما يتم تقييم الموقع والوقـوف علـى خصائصـه جيداً يمكن وضع تصميم ناجح لعملية المعالجة . المعالجة الحـيوية تقـدم ميزة إمكانية التحطيم الجزئي أو الكامل للملوثات على عكس النقل البسيط للـتلوث إلـى مرحلة أخرى من البيئة . عمليات المعالجة بالهندسة الحيوية الممكنة تشمل الضـخ والعلاج والتهوية الحيوية معالجة الأرض ومفاعلات العجينة وتكنولوجيا المعالجة الخليط .

الضـخ والمعالجـة Pump and treat : تكنولوجيا المعالجة بالضخ والمعاملة تـتكون مـن اسـتخلاص الماء الأرضى الملوث وعلاجه أو معاملته على السطح . هذه التكنولوجـيا تـؤخذ فـى الاعتبار بوجه عام عندما توجد مستويات كبيرة من تلوث الماء الأرضى . هناك إمكانية استخدام هذه المياه بعد الاستخلاص والمعاملة السطحية (طبيعيا وكيميائـيا وحـيويا) حـيث يعـاد حقنها لتحفيز التدفق الأرضى وكذلك لتنشيط الأنشطة البيولوجية في نفس الموقع .

لقـد بـدأت التكنولوجـيا الخاصة بمعاملة أو معالجة تسرب خط الأنابيب الذى فيه ٣١٨٦ بـرميل مـن الجازولـين عالـية الأوكتان فى الطبقة الصلبة تحت الماء بواسطة Raymond (48) . لقـد أوضـح هـذا المشروع أنه مع توفير الظروف المناسبة تحت السـطح مـن خـلال إضافة الأكسجين والمغذيات فإن الكائنات الدقيقة الموجودة يجب أن تنشط لتحفيز انهيار الملوثات من الايدروكربونات .

الانهـيار الحـيوى للملـوث أو الملوثات كان هدف العديد من نظم الضخ والمعاملة الهندسـية الحـيوية . بسـبب الظـروف الهيدروجيولوجية عند موضع خاص فإن تيسر الأكسجين قد يصبح هو العامل الحرج الذى يحدد مقدرة الكائنات الدقيقة الهوائية على هدم الملـوث أو الملوثات . نتيجة لذلك تم دراسة وفحص ميكانيكيات أخرى لإدخال الأكسجين

فـــى المـــناطق الملـــوثة ذات المحـــتوى الواطى من الأكسجين المذاب . حقن فوق أكسيد الايدروجين فى الماء الأرضى واحدة من الطرق للتغلب على صعوبات تيسر الأكسجين . اثنــين مــول من فوق أكسيد الأيدروجين المتحلل تنتج ٢ مول من الماء وواحد مول من الأكســجين . هذه العملية تؤدى إلى إدخال الأكسجين فى الماء الأرضى . لقد درست هذه العملية بواسطة باحثين كثيرين فى المعمل والحقل (٢ ، ٣٣ ، ٣٥ ، ٣٦ ، ٥٦ ، ٥٧) .

انهــيار المـــركبات الكلورينية الأليفاتية تراى كلوروائيلين (TCE) ، سيس ٢،١ – داى كلـــورو اثيلين (Cis – DCE) ، ترانس ٢،١ – دايكلوروائيلين (Trans – DCE) والفينيل كلوريد (٧٢) تأكد في الحقل بواسطة مجموعة من جامعة ستانفورد بكاليفورنيا . المعالجـــة الحـــيوية للمركبات الاليفاتية الكلورينية تتطلب اقتراب مختلف بسبب عدم قدرة الكائنات الدقيقة المتوطنة لاستخدام هذه المركبات كوسائط أولية للنمو . هذا ولو أنه لوحظ أن هـــذه المركبات يمكن أن تتكسر كوسائط ثانوية بواسطة الكائنات الدقيقة التى ميسر لها وســيط أولـــى أخر للنمو . لقد أوضحت دراسة ستانفورد أن الموقع يمكن هندستة حيويا لتحفيز التحولات الحيوية فى نفس الموقع للمركبات الاليفاتية الكلورينية بواسطة مجتمعات الكائنات التى تتغذى على الميثان والميكروبات التى تتغذى على المواد العضوية . أظهرت الدراســة جـــدوى تشجيع تطور المجموع المتوطن للبكتريا التى تتغذى على الميثان عن طـــريق إمـــدادها بكمـــيات مناسبة من الأكسجين والميثان . لقد لوحظ أنه بمجرد تشجيع المجـــتمعات الميكروبية الخليطة النامية على الميثان فإن المركبات الاليفاتية الكلورينية تم هـــدمها بمعدلات خلال مدة تراوحت من متوسط السرعة (نصف فترات الحياة كانت أيام قليلة) إلى سريعة جدا (نصف فترة الحياة أقل من يوم واحد) . فيما عدا حالة واحدة تم تمثـــيل المركبات الأليفاتية الكلورينية إلى نواتج نهائية غير ضارة . الاستثناء الوحيد تمثل فـــى إنـــتاج مركب وسيط انتقالى . لقد تم تعريف هذا المركب على أنه ايبوكسيد للترانس DCE ، تـــرانس ٢،١ – دايكلوروواكســـيرين . هذا ولو أنه لوحظ أن المركب يهدم عبر ميكانيكية التحلل المائى مع نصف فترة حياة تقارب ٤ أيام على درجة ١٨°م .

التهوية الحيوية Bioveating : التهوية الحيوية اصطلاح لوصف اندماج Merger تكنولوجـــيا اســـتخلاص بخار التربة مع المعالجة الحيوية . اللجوء لنظام استخلاص بخار التربة تؤدى إلى تنشيط أنشطة الانهيار الحيوى الهوائى فى التربة ولو أن هذا ليس الهدف الأولـــى لتكنولوجـــيا المعالجة . أهداف التهوية الحيوية تتمثل فى هندسة معدلات انسياب الـــبخار . والـــتوازن الغذائـــى فى الأراضى لتعظيم النشاط الميكروبيولوجى . كى تكون الـــتهوية الحيوية ناجحة يجب أن يوجد كمية مناسبة من الماء فى المنطقة غير المشبعة بما يسمح بنقل إنزيمات الانهيار الحيوى .

محدوديـــة الـــتهوية الحـــيوية قد تكون طبيعية أو كيميائية أو تشغيلية . المحدوديات الطبيعـــية وظـــيفة الدرجة التى عندها يمكن أن يتحرك الهواء خلال مادة التربة . حركة الهـــواء يسيطر عليها بواسطة نفاذية التربة ودرجة عدم التجانس وتشبع الماء . المحدودية الكيميائـــية الأساسية تتعلق بدرجة تطاير الملوث أو الملوثات والانهيار الحيوى والذوبانية المحـــدودة التشـــغيلية مـــثل التطبيق المناسب والتشغيل الكفء وصيانة النظام وهى تمثل مفاتيح نجاح نظام المعاملة بالتهوية الحيوية .

الـــتهوية الحـــيوية محل اهتمام وجذب بوجه خاص لعملية المعالجة للايدروكربونات البتـــرولية فـــى نفس الموقع للأراضى غير المشبعة . الدراسة الأولى التى وثقت الانهيار الحـــيوى للجازولـــين نشطت نتيجة للتهوية الجيدة فى منطقة الفادوز كما تأكد من أبحاث معهـــد البحوث فى تكساس . أوضحت هذه الدراسة أن التهوية قادرة على إزالة الجازولين طبيعيا كما تحفز النشاط الميكروبى .

لقـــد اســـتخدم اقتراب التهوية الحيوية لمعالجة كمية تقارب ١٠٠ ألف لتر من وقود الطائـــرات فى القاعدة الجوية بجدان Ogden ولاية يوتا الأمريكية . لقد وجد التلوث أوليا فـــى العشرين متر العلوية فى الموقع . يقع الماء الأرضى على بعد ٢٠٠ متر تقريبا على المســـتوى الإقليمـــى مع وجود ماء عرضى فى بعض الأحيان فى منطقة السوارى . فى الـــبداية تم إنشاء أبار مهواة وتشغيلها لتحفيز تطاير وقود الطائرات . بعد سنة من التشغيل تـــم خفـــض معـــدل التهوية من ٢٥٠٠ إلى ١٥٠٠ إلى ١٠٠٠م٣ / ساعة لتوفير التهوية اللازمـــة للانهيار الحيوى وخفض التطاير . لقد كانت العملية المدمجة ناجحة فى التخلص من الكتلة الكلية للوقود JP – 4 على صورة كربون بما يقارب ٥٣٠٠ كجم خلال التهوية و ٤٢٠٠٠ كجم خلال الانهيار الحيوى .

لقد تمت دراسة دور التهوية الحيوية كبديل للتخلص فى معالجة الحجم غير المعروف مـــن الوقـــود الـــذى تناثـــر أو تسرب عند الحقل الخزان من القاعدة الجوية تيندال بولاية فلـــوريدا. لقـــد أجريت العملية فى الحقل فى نفس الموقع لمدة ٧ شهور . لقد كانت تربة الموقع من رمل الكوارتز ذات الجسيمات ما بين الدقيقة والمتوسطة . لقد كان عمق الماء الأرضى ٠,٥ – ١ متر .

لقد لوحظ أن معدلات الانهيار الحيوى والتطاير كانت أعلى كثيرا فى القاعدة الجوية هـــيل . لقـــد أعتقد أن هذه المعدلات العالية ترجع إلى متوسط المستويات العالية للتلوث ، درجات الحرارة الدافئة ، وظروف الرطوبة المحيطة . أظهرت نتائج الدراسة أن إضافات المغـــذيات والـــرطوبة لم تزيد معدلات الانهيار الحيوى . البيانات من اختبارات انسياب

الهواء اظهرت أن نقصان معدلات الانسياب زادت من النسبة المئوية للايدروكربون الذى يزال بواسطة الانهيار الحيوى وينقص النسبة المئوية لإزالة الايدركربون بالتطاير بالنسبة للكتلة الكلية للايدروكربون المزال .

المعاملة الحيوية للأرض Biological Land treatment

المعالجــة الحيوية للأرض عبارة عن تكنولوجيا المعالجة للتربة الملوثة حيث توضع فــى خلــية المعاملــة الهندسية والمجهزة لتحفيز النشاط الميكروبيولوجى وتحفيز الانهيار الحــيوى . هــذا النوع من تكنولوجيا الانهيار الحيوى يمكن أن يكون اختيار جاذب عندما تكــون الأراضـــى الملوثة واجب حفرها كما توجد مساحات كافية فى الموقع لوضع خلية المعالجة .

معظــم عملــيات المعالجــة الحيوية للأرض تصمم لتحفيز النشاط الميكروبيولوجى الهوائـــى. لذلك فإن نقل الأكسجين يكون فى الغالب المكون الأكثر أهمية فى العملية . هذا العامــل تتمــثل أهميته بوضوح عند إنشاء خلية المعالجة لتحقيق تهوية كافية ومناسبة فإن العمــق الأقصى الذى يمكن نشر التربة الملوثة فيه فى خلية المعالجة هو ١٨ بوصة . إذا كــان المطلــوب معالجة حجوم كبيرة من التربة فإن ذلك يتطلب التعامل مع مساحة كبيرة لإقامة وتركيب خلية المعالجة لضمان محدودية عمق الثمانية عشرة بوصة . اعتمادا على أيــن يتم تركيب خلية المعالجة وكذلك على المتطلبات التشريعية قد يكون من الضرورى توفير نظام البطانة المخلقة وجمع مياه العواصف . انبعاثات الهواء القياسية قد تتطلب غلق منطقة المعاملة أو استكشافها خلال العملية .

عمليات المزرعة تتضمن العزيق أو الحرث المنتظم للتربة باستخدام المعدات التقليدية المزرعية مثل الجرارات والمحاريث لحرث الأعماق والمحاريث القرصية لتهوية التربة . الأراضـــى فـــى خلية المعالجة يجب استكشافها بانتظام لمعرفة درجة الحموضة والحرارة والنتروجين والفوسفور المتيسر ومحتوى الرطوبة وتعداد البكتريا وكذلك تركيز الملوث أو الملــوثات . تضاف المصلحات Amendments (مثل الأسمدة والجير والماء ... الخ). إلــى الأراضـــى لجعل الظروف ملائمة للنمو الميكروبى . لقد استخدمت المعاملة الحيوية بــنجاح فــى معالجة الأراضى الملوثة بالايدركربونات البترولية والايدروكربونات عديدة العطرية (مراجع ٥٣ ، ٥٦ ، ٦٥ ، ٦٩) .

علــى خــلاف لهذه التكنولوجيا الخاصة بالمعاملة الحيوية للتربة توجد العملية التى يطلــق عليها الكمبوست المحفزة Enhanced Composting (بالات الأرض أو أكوام الأرض) . بــدلا مــن الاعتماد على الطرق الطبيعية مثل العزيق لتحفيز تهوية الأرض

حـيث أن هذه العملية تستغل وتستخدم نظام التهوية المدفوع لتهوية الأراضى . هذا النظام يسمح باستخدام بالات التربة أعمق (أكثر من ١٨ بوصة) كما يمكن إدخال طرق التهوية الحـيوية . متطلـبات تحفيز الانهيار الحيوى فى بالات الكمبوست المحفز تتمثل فى تبادل الهـواء لإزالـة ومعاملة المكونات المتطايرة وكذلك للتزويد بالأكسجين الضرورى لنمو الميكروبات وتوفير الرطوبة المناسبة ودرجة الحموضة والمغذيات الكافية والمناسبة . لقد أظهـرت الدراسات أن عملية الكمبوست المحفزة يمكن أن تكون تكنولوجيا فعالة لمعالجة الأراضى الملوثة بالبترول (٥٥ ، ٦٣ ، ٦٤ ، ٩٥) .

لقـد تزايد الاهتمام باستخدام بالات الكمبوست (و / أو أكوام التربة) حيث تستخدم كمرشـحات حـيوية لمعالجة تيارات الهواء المتدفقة الملوثة خاصة تلك التى تنتج من نظم اسـتخلاص أبخـرة التـربة . الترشيح الحيوى يشير إلى إزالة وأكسدة الغازات العضوية (المـركبات العضـوية المتطايـرة ، أو VOC's) من الهواء الملوث بواسطة مراقد من الكمبوسـت أو التربة . مع انسياب الهواء الملوث خلال المرشح الحيوى يحدث امتصاص لمـركبات VOC's علـى السطوح العضوية للبالة . الملوثات المدمصة يحدث لها أكسدة بواسـطة الكائـنات الدقيقة . هذا ولو أن الترشيح الحيوى قد لا يكون اقتراب جيد لإزالة بعض من المركبات عالية الهالوجينية مثل ترايكلوروإثيلين (TCE) والترايكلو رواثيان (TCA) ورابـع كلوريد الكربون . هذه الملوثات تنهار حيويا ببطء شديد تحت الظروف الهوائية والتى تؤدى إلى إطالة فترات البقاء (كما فى المرشحات الحيوية الكبيرة جداً) أو معاملـة معـدلات الانسياب المنخفضة جداً للهواء المحتوى على الملوثات . هذا ولو أن الانهـيار الحيوى الهوائى لهذه الملوثات قد تؤدى إلى إنتاج نواتج نهائية غير ضارة مثل ثانـى أكسـيد الكربون والماء والكلورين بدلاً من الوسائط السامة مثل الفينيل كلوريد التى تنتج من الانهيار الحيوى اللا هوائى .

مفاعلات الطين أو الملاط رقيق القوام Slurry reactors

المعالجـة الحـيوية فى مرحلة الملاط عبارة عن طريق معاملة العجنة التى يتم فيها حفـر التـربة الملـوثة وخلطها بالماء لتكوين الملاط الذى يتم تهويته ميكانيكياً فى وعاء المفاعـل . الظـروف داخـل المفاعل يجب أن يكون ملائماً للنمو الميكروبى عن طريق تزويده بالأكسجين الكافى والعناصر الغذائية وضبط درجة الحموضة . المصلحات الأخرى مـثل المـواد النشطة سطحيا والمواد الناشرة والمواد التى تعضد النمو الميكروبى وتحفز انهـيار الملـوثات تسـتخدم كذلك لتحسين خصائص تداول التربة الملوثة أو زيادة تيسر الوسـيط للانهـيار الحيوى . يجب أن تكون الحرارة ملائمة كذلك لنمو الميكروبات. قد يـتطلب الأمر "الجوء الى الكائنات الدقيقة من البداية أو خلال العملية لصيانة تركيز كتلة

حـيوية ملائمــة . بعد اكتمال المعاملة يتم التخلص من الماء فى الملاط أو الروبة . ماء العملية قد يعالج فى نفس الموقع بالنظام المتبع قبل أن يتم صرف أو يعاد تدويره فى وعاء المفاعــل كــى يستخدم فى عمليات المعالجة اللاحقة . اعتماداً على خصائص الملوث أو الملوثات المطلوب معالجتها قد تتطلب معاملة بطريقة انبعاث البخار .

الانهيار الحيوى للملاط أو الروبة تأكد فعاليته فى معاملة الأراضى عالية التلوث من ٢٥٠٠ إلى ٢٥٠٠٠ جزء فى المليون . لقد أوضحت الدراسات أن هذه التكنولوجيا قادرة علــى تحقــيق الانهــيار الحــيوى لمــدى عريض من الملوثات العضوية مثل المبيدات وايدروكــربونات البتــرول والكــريوزوت والبنتاكلوروفيــنول و PCB's وبعض المواد العضــوية الهالوجينــية وقطــران الفحم وعوادم التكرير وعوادم حفر الأخشاب والحمأة العضــوية الكلورينــية المعالجة فى مفاعل الملاط غير قادرة على معالجة المركبات غير العضــوية و / أو المعــادن الثقيلة . إذا كانت هذه المواد موجودة قد يتطلب الأمر معاملة مسبقة لمنع تثبيط الانهيار الحيوى .

نظم المعالجة المشتركة (قطار المعاملة) Combined " treatment train " systems

الــتلوث الكيميائــى للأراضى والمياه الجوفية يمكن أن تحدث فى خلائط عديدة مثل المــواد المتطايرة وغير المتطايرة والعضوية وغير العضوية . اعتماداً على نوع الصرف العرضــى الــذى يحدث أو الأنشطة الصناعية التى تحدث على امتداد سنوات عديدة عند الموقــع لــذلك يتوقع وجود العديد من مراتب المركبات الكيميائية المختلفة فى الوسط فى نفــس التزامن . وجود بعض أنواع المركبات الكيميائية مثل المعادن الثقيلة تعيق استخدام المعاملــة الحيوية ولو أنه فى العديد من المواقف فإن استخدام المعاملة الحيوية فى توافق الطــرق الطبيعــية الكيميائــية الأخرى مثل تجريد الهواء والأكسدة الكيميائية وادمصاص الكــربون واســتخلاص الــبخار وغسيل التربة ... الخ . قد تسمح بحدوث معالجة كاملة للتلوث الكيميائى فى الموقع . اقتراب المعاملات المشتركة قابل للتطبيق كذلك عند المواقع التــى تكــون فيها التربة غير متجانسة أو أى تحديات فى الموقع تعيق استخدام تكنولوجيا منفردة للعلاج للتخلص من المادة الملوثة بشكل فعال .

لقــد قــام الباحثان Brown and Sullivan (١١) بوصف طريقة ناجحة لاستخدام نظام متكامل لعلاج الصرف العرضى للجازولين فى منطقة باين بارينز جنوب نيوجرسى. لقــد تــم تصــميم نظام معالجة متكامل لمعالجة الماء الأرضى والتربة . يتضمن النظام اســتخلاص المــاء الأرضــى والمعاملة باستخدام تجريد الهواء واستخلاص بخار الماء

والانهيار الحيوى . بعد ١٨ شهر من العملية تم إزالة ٤٠٠٠ رطل من مجموع ٤٧٠٠٠ رطل من الجازولين المنسكب أو تم هدمها بواسطة نظام المعالجة المشتركة . هذا النظام المتكامل فعال لأنه يحقق الاستخدام الأفضل للملوث وطبيعة الموقع .

دراسة وتصميم حالة افتراضية Hypothetical case study and design

لكى نوضح الأساسيات التى نوقشت قبلاً سوف نتناول اقتراب تعميم نظام معالجة افتراضى . الغرض من هذا التناول توضيح أهمية وجود اقتراب متعدد النواحى لغرس وتنفيذ نظم معاملة فعالة من خلال الهندسة الحيوية .

مثال عن سيناريو النظام Scenario example : يفترض أنه خلال عملية نقل المركب (X) عند موقع صناعى يحدث عائق أو مشكلة تؤدى إلى صرف ما يقارب ٤٥٠٠٠ جالون من المركب (X) على سطح الأرض . هذا الموقع الموجود فى منطقة صناعية وبالقرب من حرم النهر . المنطقة السكنية تقع على بعد حوالى خمسة أميال غرب الموقع . الماء الأرضى المحلى لا يستخدم كمصدر لمياه الشرب للمجتمع بينما تستخدم مياه النهر .

الأفعال الابتدائية بعد الانسكاب أجريت بواسطة مجموعة العمل المنوط بها حالات الطوارىء . لقد بدءوا العمل بإيقاف التسرب والتخلص من أكبر قدر من المنتج الحر المنسكب من خلال الحفر المحدود للأرض واستخدام عربة الشفط . هذا ولو أنه من الواضح أن بعض التلوث تسرب إلى الأرض وقد يؤثر على النهر إذا لم تتخذ الإجراءات . لقد قام أصحاب المصانع باستئجار العربات لإجراء تقويم للموقع وتقييم كفاءة بدائل المعالجة المتوفرة .

تقويم الموقع Site assessment : الخطوة التالية فى معالجة الملوثات المنسكبة تتمثل فى القيام بتقويم الموقع وتقييم المعالجة الفعالة والطرق المشتركة . الغرض من تقويم الموقع يتمثل فى جمع أكثر ما يمكن عن المعلوماتية حول ظروف الموقع المحلى بما يسمح بفهم المسارات المؤثرة لهجرة الملوثات . بدائل المعالجة الفعالة يجب تقييمها كذلك . المعلومات الأولية المتاحة عن الموقع والملوث (من نواحى الخصائص الطبيعية والكيميائية والحيوية) أدت إلى الاقتراح أن المركب (X) عبارة عن فرد قابل للمعاملة من خلال الانهيار الحيوى فى الموقع . استعراض وثائق MSDS للمركب وكذلك استعراض الدراسات المرجعية تشير إلى أن المركب (X) قابل للانهيار الحيوى تحت الظروف المعملية .

الإدخال الناجح وتشغيل نظام المعالجة بالهندسة الحيوية يتطلب اقتراب متعدد المعرفة Mnltidisciplinary يتضمن مدخل من الشخص الذى تدرب جيداً على الهيدروجيولوجي والجيولوجـــى وعلـــوم الأرض والكيمياء والميكروبيولوجي والهندسة الكيميائية والإنشائية والبيئـــية . فى هذا الموقف عمل الفريق المعنى بروح الجماعة وخلص وأشار إلى أنشطة تقويم الموقع الآتية :

الهيدرولوجي (علم المياه) والجيولوجيا وعلم الأرض

- إنشاء آبار استكشافية لتحديد اتجاه انسياب الماء الأرض .
- إجراء حفر إضافية لتعريف درجة التلوث الحادثة .
- إجراء تحليل وصفى لعينات ممثلة من التربة المجموعة .
- إجراء اختبارات لتحديد الخصائص الهيدروليكية للطبقة الصلبة تحت الماء .

الميكروبيولوجي : يتضمن الأنشطة التالية :

- جمع عينات ممثلة من المياه الجوفية والتربة لإجراء دراسات عن المعاملة الحيوية لتحديد النقاط التالية:

- وجود مجموع بكتيرى متوطن مناسب .
- ظروف الموقع (هل هو سام أو مثبط) .
- درجة الانهيار الحيوى للملوث .
- متطلبات المغذيات أو المصلحات .

الكيمياء : Chemistry

- تحديـــد ما إذا كانت مقاييس التحليل الموافق عليها متاحة لقياس تركيز الملوث فى مادة الموقع المستهدف وبشكل دقيق .

- مراقبة والإشراف على جمع وتحليل العينات .
- تقييم المآل وخصائص نقل المركب X فى مادة الموقع .

الهندسة : Engineering

- تقييم صلاحية الموقع لوضع نظام التصميم ومكوناته والتشغيل .

المعلـــومات المدونة فى الجدول (٥-٢) تحصل عليها من أنشطة تقويم الموقع . هذه المعلوماتـــية تمـــثل اتفـــاق رأى الفريق البحثى بناء على نتائج تقويم الموقع . بأن إجراء المعالجـــة الحيوية فى نفس الموقع هى أفضل الخيارات لمعالجة الموقع . كذلك فإن جزء

من أنشطة تقويم الموقع كانت تتوافق مع الوكالات التشريعية التى تضطلع بالنواحى البيئية التـــى لها السلطة القضائية فى الموقع . لقد تمت المناقشة والموافقة على متطلبات السماح وجدولة الاستكشاف ومعايير التنظيف . لقد أدت مقابلة الأفراد المعنيون بالنوحى التشريعية إلـــى المـــوافقة على السماح بالحقن تحت التربة فى ظل ظروف الطوارىء . خطة العمل التى تصف تصميم وتشغيل نظام المعالجة المقترح يجب أن ترسل إلى الوكالات التشريعية للحصول على الموافقة قبل إنشاء وحدات المعالجة وقبل التشغيل (الموافقة المسبقة) .

تصميم المعالجة Remediation design

جدول (٥–٢) : نتائج تقويم الموقع

** ميكروبيولوجى : أظهرت دراسات المعالجة أو المعاملة النقاط الأتية :
– الظروف الهوائية ضرورية للانهيار الحيوى للملوث .
– وجـــد مجموع البكتريا المتوطنة عند مستويات عالية ($> 1 \times 10^7$ CFU / 9) . هذا يوضح أن مادة الوسط ليست تثبيطية .
– كانت درجة حموضة التربة ٥,٨ مما يستدعى ضبطها إلي ٧,٠ .
– تركيـــزات عناصـــر النتروجين والفوسفور كانت منخفضة ، لذلك يكون مطلوباً اللجوء لإضافة مصدر خارجى لجعل الظروف محفزة للمعاملة الحيوية .
– المعالجة الحيوية يمكن أن تحقق الأهداف المطلوبة للتنظيف المباشر لكمية ١٠٠ مللجم / كجـــم فى التربة وكذلك ١٠ مللجم / لتر فى الماء الأرضى بعد ٩ أشهر من المعالجة تحت درجة حرارة أكبر من ٥٥° فهرنهيت .
** الكيمياء : التلوث يوجد كمرحلة متحركة ومرحلة ادمصاص .
– الملوث غير متطاير .
– طرق وخطوات التحليل التقليدى تعمل للكشف عن الملوث فى مادة الموقع لحدود التقدير المطلوبة .
** جيولوجى / هيدروجيولوجى / علم الأرض .
– لقد حدث التسرب والانسكاب فى منطقة تتكون من وسط غير متجانس إلى رمل خشن .
– عمق التلوث بين السطح وعمق ٧ أقدام تحت سطح الأرض (BGS) .
– النفاذية الداخلية للمادة كانت ١ × ١٠' Darcys .
– حجم حبيبات المادة كان من الوسط إلى الرمل الخشن .

- عمق الماء الأرضى كان ١٥ قدم BGS .
- الماء الأرضى لم يكن مؤثراً فى ذلك الوقت .
- يستخدم نموذج رياضى لتقييم تعميم النظام لصيانة السيطرة الهيدروليكية .

** الهندسة : إجراء استرجاع للمركب الحر فى البداية .

- التوصية بنظام حقن منطقة الحقن السطحى وفى طبقة الفادوز .
- التوصية باستخدام خزان خلط للمغذيات (نتروجين وفوسفور) فوق سطح الأرض مع ضبط درجة الحموضة والتهوية .
- التوصية بإنشاء خندق متدرج لاسترجاع الماء الأرضى .

لقد اتخذ الفريق البحثى القرار عن أنسب اقتراب للمعالجة كما هو موضح وبناء على المخرجات البحثية المدونة فى الجدول (٥-٢) . أهداف نظام المعالجة تتمثل فى صيانة السيطرة الهيدروليكية لمنطقة المعاملة لمنع الهجرة اللاحقة للملوث وتحقيق الظروف المثلى للانهيار الميكروبى الهوائى للملوث . بسبب أن الانسكاب حدث فى منطقة صناعية نشطة فإن أصحاب المصانع طلب منهم عمل كل جهد ممكن لإنشاء نظام معالجة يكون له أدنى تأثير على الأنشطة النباتية .

الهدف الشامل للمعالجة فى نفس موقع التلوث يتمثل فى جعل الظروف مثلى للكائنات الدقيقة المتوطنة بحيث تقوم بتمثيل المنتج بأفضل طريق ومسار . هذا يستدعى ضبط درجة الحموضة وإضافة المغذيات المعدنية والأكسجين . التحكم الهيدروليكى للماء الأرضى فى المنطقة الملوثة تتعرض إلى الصيانة للتأكد من أن الملوث لن يهاجر بعيداً عن الموقع . خلال هذه العملية فإن الماء الأرضى سوف يسترجع فيما وراء الانسكاب ومن ثم يعاد حقنه فوق المستوى . الماء الذى أعيد حقنه يجب أن تضبط درجة حموضة وتضبط العناصر المغذية الإضافية ويهوى جيداً . هذا الماء المعدل سوف يندفع ويدفع خلال التربة مما يحفز من النشاط الميكروبى الهوائى .

نظام المعالجة الحيوية المقترح يتكون من المكونات الآتية :

١- نظام استرجاع طبيعى من البداية لإزالة أى منتج فى الوسط الحر قد يكون موجوداً .

٢- عمل خندق سفلى متدرج لاسترجاع الماء الأرضى .

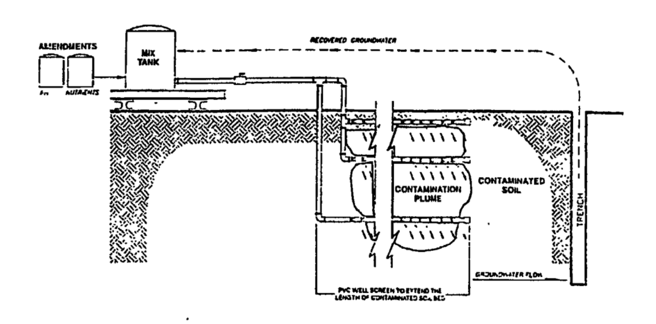
٣- مضـــخة لضـــخ الماء الأرضى المسترجع إلى الخزان فوق الأرض . هذا الماء المســترجع يجــب تهويــتة وضبط درجة حموضته وتعديل كميات المعادن – المغذيات .

٤- الماء المسترجع يعاد حقنه فى ثلاثة خنادق للحقن فى منطقة القادوز .

٥- النظام يزود بنظم تحكم مناسبة بما يسمح بغلق النظام فى حالة الطوارىء .

٦- يجــب استكشاف الوضع فى ثلاثة أبار إضافية بعيدة عن الموقع لتأكد من نظام السيطرة الهيدروليكية.

يتم تصميم النظام كى يكون آليا ويشغل باستمرار مع أدنى مشاركة للفنيين .



شــكل (٥-٢) : التصـــميم المفاهمـــى لنظام المعالجة الحيوية فى نفس موقع التلوث (تم الرسم بواسطة Willie E. Jetter) .

الاستكشاف Monitoring

الجــدول (٥-٣) يوضـــح نظـــام الاستكشاف الذى يجب أن يؤخذ فى الاعتبار لدوام عملــية نظـــام المعالجـــة . الشخص المسئول فى الموقع يجب أن يتدرب بواسطة متعاقد المعالجـــة كى يؤدى الأنشطة اليومية المطلوبة منه . هذه الأنشطة تتضمن التفتيش اليومى علـــى النظام للوقوف على التسرب أو الانسداد وكذلك معدلات انسياب النظام وكذلك يجب

إجــراء الاستكشاف عن قرب . متعاقد تصميم المعالجة يجب أن يكون متاحاً عند الحاجة إلــيه في حالة ظهور أية صعاب أو متاعب Troubleshooting أو عطل فى النظام كما يجــب علــيه القــيام بالتفتيش الشامل على النظام على فترات كل أسبوعين ويقوم بإجراء الــتعديلات المطلوبة (المغذيات ودرجة الحموضة) . أية تعديلات أو ضبط تشغيل لنظام يجــب أن يجــرى عــند الحاجــة للتأكد من صيانة الظروف المثلى للمعالجة الميكروبية للملوثات .

الإقفال أو الإنهاء Closure .

بمجــرد مــا تحققت أهداف التنظيف المصممة للتربة والماء الأرضى والتخلص من المركب (X) وتأكدت نجاحات العملية يمكن اعتبار الموقع مغلقاً . هذه المعلومة يجب أن تــنقل للــوكالة أو الــوكالات التشــريعية . بمجرد الموافقة على ما تم إنجازه تبدأ أنشطة الإقفال. حيث أن نظام المعالجة يقع فى منطقة مزدحمة وطريق مزدحم بشدة عند المصنع فإن الخزانات فوق الأرض والمضخات والمواسير يجب أن تفكك أما المكونات الموجودة تحت الأرض هى التى تظل فى مكانها .

الاستكشــاف علــى المدى الطويل للآبار التى تم إنشائها للاستكشاف تكون مطلوبة للــتأكد مــن عدم وجود جيوب باقية من التلوث تركت لأن هناك احتمالات كبيرة للهجرة وتلويث الماء الأرضى .

جدول (٥-٣) : متطلبات استكشاف نظام المعالجة الحيوية

** **يومياً** : يتم الكشف عن مكونات النظام : المواسير والمضخات والصمامات ... الخ . يتم استكشاف درجة الحموضة ، الأكسجين الذائب ، درجة الحرارة ، مستوى المغذيات المعدنية داخل نظام المعالجة . استكشاف معدلات الانسياب ومعدلات الضخ .
** **شــهرياً** : استكشاف المعايير التالية داخل نظام المعالجة وفى الآبار الاستكشافية بعيداً أو خارج الموقع المستهدف .
- تركيز الملوث – درجة الحموضة – الأكسجين المذاب .
- كثافة مجموع البكتريا الهوائية التى تتغذى على المواد العضوية .
- تركيزات العناصر المغذية المتاحة .
** **ربع سنوى** : إجراء سلاسل من حفر الأرض وتحليل المعايير الآتية :
- تركز الملوث .

- كثافة مجموع البكتريا الهوائية التي تتغذى على المواد العضوية .
- درجة الحموضة . .
- رطوبة التربة .
- تركيزات العناصر الغذائية المتاحة .

يجب ضبط هذه المعايير تبعا لنتائج التحليل فى نظام المعالجة .

أنواع المشاكل المؤثرة Potential problem areas

بالرغم من الأبحاث الضخمة العدد التى أكدت ووثقت دور المعالجة الحيوية للأراضى والمياه الأرضية الملوثة فى نفس موقع التلوث إلا أن تنفيذ نظم الهندسة الحيوية فى نفس الموقع الملوث مازالت فى دور المراهقة . من أكبر الصعوبات نقص وجود الطرق لتأكد واستكشاف أنشطة الانهيار الحيوى فى نفس الموقع التى تقوم بها الكائنات الدقيقة . هذا ولو أن العديد من الباحثين قدموا اقترابات جديدة للتغلب على هذه المشكلة (الأبحاث ٤ ، ٩ ، ٥٤ ، ٦١) .

هناك صعوبة أخرى توجد فى تشغيل نظام المعالجة الحيوية فى نفس موقع التلوث تتمثل فى عدم وجود اقتراب مباشر لتقييم كم يعمل النظام وجودة التشغيل . هناك إمكانية جيدة بأنه توجد جيوب حيثما يوجد التلوث . بسبب قصر المنطقة محل التداول فإنه لا توجد طريقة لتقدير ما إذا كانت هذه الجيوب موجودة أم لا . هذا ولو أنه من نقطة الخطر فإنه قد توجد مقدرة قليلة لهجرة هذه المادة وإحداثها للضرر . بسبب أنه لا يوجد موقع متجانس جغرافيا كما أن توزيع الملوثات ليس متساويا كذلك فإنه قد توجد نقاط ساخنة لم تتعرض إلى المعالجة القياسية المطلوبة . خلال الاستكشاف طويل المدى للماء الأرضى فى المنطقة فإن حركة جيوب التلوث يمكن أن تلاحظ ويمكن اتخاذ الإجراءات المناسبة إذا كان ذلك مطلوبا .

الاستنتاجات والخلاصة Conclusion

الهندسة الحيوية للأراضى والمياه الجوفية كاختيار للمعالجة والتخلص من الملوثات سوف تستمر فى التطور والنمو فى المستقبل . هذه التكنولوجيا تقدم القدرة على معالجة التلوث فى مكان تواجده وبما يسمح بتكسير الملوث بشكل كامل إلي نواتج نهائية غير ضارة . كما يمكن أن تستخدم فى توافق وتكامل مع التكنولوجيات الأخرى كما تكون مرضية من حيث العلاقة بين التكلفة والفاعلية . مع استمرار نجاح المشروع تلو الأخر

فــإن استخدام الهندسة الحيوية سوف تصبح عمل روتيني بدلا من اعتباره كمعاملة جديدة مختارة . كما هو الحال في العالم الحقيقي يكون من الأهمية أن نسأل " الأسئلة الصحيحة " وهــذا أفضــل مــن معرفة الإجابات الصحيحة عندما تكون أمام اختيار طريقة المعالجة الملائمــة لموقــع ما . هذا يؤكد على ضرورة الاعتماد على اقتراب متعدد المعرفة لتنفيذ برامج الهندسة الحيوية الناجحة .

REFERENCES

American Petroleum Institute. 1986. Beneficial Stimulation of Bacterial Activity in Ground Waters Containing Petroleum Products. API Publication No. 44427. American Petroleum Institute, Washington, DC.

Aelion, M.C., and P.M. Bradley. 1991. Acerobic biodegradation potential of subsurface microorganisms for a jet fuel-contaminated aquifer. Ap0plied and Environmental Microbiology 57(1): 57-63.

Balkwill, D.L., and W.C. Ghiose. 1985. Characterization of subsurface bacteria\ associated with two shallow aquifers in Oklahoma. Applied Environmental Microbiology 50: 580-588.

Brown, R.A., and K., Sullivan. 1991. Integrating technologies enhances remediation. Pollution Engineering 23(5): 62-68.

Chaudhry, G.R., and S., Chapalamadugu. Biodegradation of halogenated organic compounds. Microbiological Reviews 55(1): 59-79.

Cobb, G.D., and E.J. Bouwer. 1991. Effects of electron acceptors on halogenated organic compound biotransformations in a biofilm column. Environmental Science and Technology 25(6): 1068-1074.

Cunningham, A.B., W.G. Characklis, F. Abedeen and DE. Crawford. 1991. Influenced of biofilm accumulation on porous media hydrodynamics. Environmental Science and Technology 25: 7: 1305-1311.

Dragun, J. 1988. The Soil Chemistry of Hazardous Materials. Hazardous Materials Control Research Institute, Silver Springs, Md. Evans, P.J., D.T. Mang, and L.Y. Young. 1991. Degradation of toluene and m-xylene and transformation of o-xylene by denitrifying enrichment cultures. Applied and Environmental Microbiology 57(2): 450-454.

Federle, T.W., D.C. Dobbins, J.R. Thornton-Manning, and D.D. Jones 1986. Microbial iomass, activity, and community in subsurface soils. Ground Water 24(3): 365-374.

Freeze, R.A., and J.A. Cherry. 1979. Ground Water. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J.

Gebra, C.P., and J.F. McNabb. 1981. Microbial aspects of groundwater pollution. ASM News 47: 326-329.

Grady, C.P.L., Jr. 1989. Biodegradation of toxic organics: Status and potential. ASCE Journal of Environmental Engineering 116(5): 805-828.

Heath, R.C. 1989. Basic Ground-Water Hydrology. United States Geological Survey Water Supply Paper 2220. Prepared in cooperation with the North Carolina Department of Natural Resources and Community Development. U.S. Geological Survey Federal Center, Box 25425. Denver, CO80225.

Hirsch, P., and E. Rades-Rohkohl. 1990. Microbial colonization of aquifer sediment exposed in a ground water well in northerm Germany. Applied and Environmental Microbiology 56(10): 2963-2966.

Johnson, P.C., C.C. Stanely, M.W. Kwemblowski, D.L. Byers, and J.D. Colthart. 1990. A practical approach to the design, operation, and monitoring of in situ soil-venting systems. Ground Water Monitoring Review 10(1): 159-178.

Keely, J.F. 1989. Performance Evaluations of Pump-and-Treat Remediations. United States Environmental Protection Agency, Superfund Technology Support Centers for Ground Water, Robert

S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, Okla., EPA/540/4-89/005.

Lamar, R.T., and D.M. Dietrich. 1990. In situ depletion of pentachlorophenol from contaminated soil by Phanerochaete spp. Applied and Environmental Microbiology 56(10): 3093-3100.

Lyman, W.J., W.F. Reehl, and D.H. Rosenblatt. 1990. Handbook of Chemical Property Estimation Methods. Environmental Behavior of Organic Compounds. American Chemical Society, Washington, D.C.

Madsen, E.L. 1991. Determining in situ biodegradation: Facts and challenges. Environmental Science and Technology 25(10); 1663-1673.

'Mueller, J.G., D.P. Middaugh, S.E. Lantz, and P.J. Chapman, 1991. Biodegradation of creosote and pentachlorophenol in contaminated ground water: Chemical and biological assessment. Applied, and Environmental Microbiology 57(5): 1277-1285.

Nyer, E.K., and G.J. Skladany. 1989. Relating the physical and chemical properties of petroleum hydrocarbons to soil and aquifer remediation. Ground Water Monitroing Review 9(1): 54-60.

Parkin, G.F., and C.R. Calabria. 1985. Principles of bioreclamation of contaminated ground waters and leachates. Prepared for the 3rd Annual Symposium on International Industrial and Hazardous Waste, Alexandria, Egypt. June 24-27, 1985.

Piwoni, M.D., and J.W. Keeley, 1990. Basic Concepts of Contaminat Sorption at Hazardous Waste Sites. United States Environmental Pretection Agency Office of Research and Development. Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA/540/4-90/053.

Raymond, R.L., V.W. Jamison, and J.O. Hudson, 1975. Final Report on Beneficial Stimulation of Bacterial Activity in Ground Water Containing Oetroleum Products, Committee on Environmental Affairs, American Petroleum Institute, Washington, D.C.

Ridgway, H.F., J. Sararik. D. Phipps. P. Carl, and D. Clark, 1990. Identification and catabolic activity of well-cerived gasoline degrading bacteria from a contaminated aquifer. Aplied and Environmenbtal Microbiology 56(11): 3565-3575.

Sewell, G.W., and S.A. Gibson. 1991. Stimulation of the reductive dechlorination of tetrachloethene in anaerobic aquifer microcosms by the addition of toluene. Environmental Science & Technology 25(5): 982-984.

Stegmnn, R.|, S. Lotter, and J. Heeremkiage, 1991. Biological treatment of oil-contaminated soils in bioreactors, pp. 188-208. in R.E. Hinchee and R. F. Olfenbuttel (eds). On-Site Bioreclamation: Processes for Xenobiotic and Hydrocarbon Treatment. Butterworth-Heinemann, Stoneham, Mass.

Tests, S.M., and D.I. Winegardner, 1991. Restoration of Petroleum Contaminated Aquifers, Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Mich.

Thomas, J.M., and C.H. Ward. 1989. In Situ biorestoration of organic contaminants in the suybstrface. Environmental Science and Technology 23(7): 760-766.

Vira, A., and S. Fogel. 1991. Bioremediation: The treatment for tough chlorinated hydrocarbons. Environmental Waste Management Magazine 9(10): 34-35.

United States Environmental Protection Agency. 1990. Bioremediation in the Field, EPA/5402-90/004.

ثانيا : التمثيل المرافق للملوثات البيئية والمبيدات Cometabolism

لقد عرف منذ زمن بعيد أن الكائنات الدقيقة عندها القدرة على تحويل الجزئيات العضوية لإنتاج منتجات عضوية التي تتراكم في وسط المزرعة . هذه التحولات حققت شهرة في الميكروبيولوجيا الصناعية بسبب أهمية المنتجات خاصة المواد الصيدلانية التي تكونت . الدليل الأول عن التحولات المناظرة مع الكيميائيات الهامة بيئيا والتي تحصل عليها من دراسة الأحماض من الأليفاتية الكلورينية . في البحث المبكر لوحظ أن سلالة من بكتريا بسيدوموناس التي نمت على المونوكلوروأسيتات كانت قادرة على فقد الهالوجين

مـــن ترايكلووأســـيتات ولكـــنها لا تستخدم المركب الأخير كمصدر للكربون اللازم للنمو (Jensen , 1963) . هـــذا التحول للمركب العضوى بواسطة الكائن الدقيق الذى لا قدرة لــــه علـــى اســـتخدام الوسيط كمصدر للطاقة أو واحد من العناصر المكونة له يطلق عليه التمثيل المقارن Cometabolisn (Alexander , 1967) .

المجامـــيع النشـــطة لا تستفيد غذائيا من المواد الوسيطة التى تقوم بتمثيلها مرافقيا . الطاقـــة الكافية للصيانة الكاملة للنمو لا تكتسب حتى لو كان التحول عملية أكسدة وتطلق طاقـــة وأن الكـــربون والنتروجين والكبريت أو الفوسفور قد تكون فى الجزىء ولكنه لا يســـتخدم كمصـــدر أو على الأقل مصدر مؤثر لهذه العناصر لأغراض التخليق الحيوى . بسبب البادئة CO والتى فى الغالب تذيل كلمة لتوضيح أن شيئا قد حدث بالاشتراك أو مع بعـــض (كمـــا فـــى المســـاعد Copilot أو المشارك Coperate) والتى لاقت بعض المعارضـــات من حيث دلالة الألفاظ . على وجه الخصوص فإن بعض الجهات المسئولة اقتـــرحت أن المســـمى " تمثيل مرافق " يجب أن يستخدم فقط للظروف التى فيها الوسيط الذى لا يستخدم فى النمو تمثل فى وجود الوسيط الثانى الذى يستخدم لتعضيد التضاعف . تـــبعا لهذه الرؤية فإن تحول المادة التى لا تستخدم كمصدر للغذاء أو الطاقة ولكنها تحدث فـــى عياب المركب الكيميائى الذى يعطى النمو يفضل أن تأخذ مسمى آخر وكمثال تمثيل تصادفى Fortuitous metabolism (Dalton and Sterling , 1982) . هذا ولو أن الـــبادئة CO لهـــا معنـــى آخر ويطلق عليها نفس Seme أو مشابه Similar (كما فى المســـمى الشـــعور المـــرافق Coconscious) . الاستعمال الأخير يشير إل أن التحول بالتمثـــيل المـــرافق يشابه بعض تفاعلات التمثيل الأخرى والتى تتوافق مع أحد التفسيرات للظاهـــرة . التمثيل التصادفى فى الحقيقة مسمى جذاب لأنها تقترح تفسير للتمثيل المرافق ولكـــن الاصطلاح سوف يستخدم فى هذا المقام كما فى التعريف الأصلى إذا لم يكن هناك بسبب آخر عن ذلك الذى اكتسب قبول عريض . لذلك فإن المسمى سوف يستخدم لوصف تمثـــيل الوســـيط العضوى بواسطة الكائنات الدقيقة الغير قادرة على استخدام هذا المركب كمصـــدر للطاقة أو كعنصر غذائى ضرورى . الاصطلاح يغطى الحالات التى فيها ينمو الكـــائن تلقائـــيا على المركب الثانى وفى الحالات التى لا يحدث فيها تضاعف عند وقت تمثيل المركب الكيميائى محل الاهتمام (Horvath , 1972) .

المســـمى أكســـدة مرافقة Cooxidation يستخدم أحيانا فى دراسات المزارع النقية للبكتـــريا حـــيث يشـــير المســـمى إلـــى أكســـدة المواد الوسيطة التى لا تعضد النمو فى وجودالمركب الثانى الذى يعضد التضاعف أو التكاثر (Perry , 1971) الأكسدة المرافقة

ذات سبق تاريخي في النقد الخاص بدلالة الألفاظ Semantic debrle (Foster , 1962) ولكـنه لأنه مقيد على الأكسدة فإن الكلمة لم يكن لها سعة تفسير كافية كي تشمل العديد من التفاعلات بخلاف الأكسدة .

في هذا المقام تجدر الإشارة إلى حدوث نوعين من هذه التفاعلات في المزارع النقية للبكتـريا . فـي الأولـى فإن المركب الذى حدث له تمثيل مرافق يتحول فقط في وجود الوسـيط الثانـي والذى قد يكون المركب الذى يعضد النمو . بالنسبة للبكتريا التى تتغذى علـى المـواد العضوية Heterotrophs فإن الوسيط الذى يزود الطاقة يكون عضوى) Schukat et al., 1983) . بالنسـبة للبكتـريا ذاتـية التغذية Autotrophs تكون غير عضوية في النوع الثاني يحدث تمثيل للمركب حتى في غياب الوسيط الثاني .

هناك أسباب خاصة قوية لاستخدام تعريف أكثر عمومية حتى لصيانة التمثيل المرافق كمسمى جزئى من التحول الحيوى Bioconversion أو Biotransformation وهما تـتابعات بيئية للتمثيل المرافق . تفاعلات التمثيل المرافق ذات تأثيرات في الطبيعة وهي تخـتلف عـن النمو – الانهيارات الحيوية المرتبطة وعندما تحدث التحولات وفي العادة تكـون غيـر واضحة تماماً ما إذا كانت الكائنات الدقيقة لها أو ليس لها وسيط ثانى متاح تنمو عليه .

المواد الوسيطة والتفاعلات Substrates & reactions

هـناك عـدد كبيـر مـن الكيميائيات تتعرض للتمثيل المرافق في المزرعة من بين المـركبات التـي تم العمل عليها سيكلوهكسان ، PCB's ، ٣- ترايفلو روميثيل بنزوات والعديـد مـن الكلوروفينولات ، ٤,٣ – دايكلورو أنيلين ، ٥,٣,١ – ترانيتروبنزين ومن المبـيدات بـروبا كلور وكذلك الاكلور ، أوردرام ، ٤,٢ – د ، دايكامبا وكذلك المركبات المدونـة فـي الجدول (٥-٢) . الكائنات التى تقوم بإجراء هذه التفاعلات في البيئة في المعمل تتضمن أنواع بسيدوموناس ، أسينتو باكتر ، نوكارديا ، باسيلليس ، ميكوكدكس ، أكروموباكتـر ، الكاليجينس ، رودوكوكس ، ميكوباكتيريوم ، زانثوباكتر ونيتروسوموناس من بين البكتريا وكذلك بنسيليوم وريزوكتونيا من بين الفطريات . من ضمن التحولات عن طـريق التمثـيل المـرافق التى يبدو أنها تتضمن إنزيم واحد تلك التفاعلات التى تتضمن الهيدروكسـلة والأكسدة وفقد النترتة وفقد الأمين والتحلل المائى والأسللة أو انقسام روابط الاثيـر ولكـن العديـد من التحولات معقدة وتتضمن إنزيمات عديدة . حتى الوسيط الذى يعضد نمو الكائنات الدقيقة في الطبيعة قد يمثل بواسطة بعض أنواع البكتريا في المزارع دون غرس للكربون في خلاياها.

بعض تفاعلات التمثيل المرافق التى تجرى بواسطة البكتريا والفطريات فى المزارع موضـــحة فـــى الجـــدول (٥-٢) . حتى هذه القائمة غير الكاملة توضح المدى العريض للتحولات وأنواع التفاعلات والمنتجات المرتبطة بالتمثيل المرافق . أنواع التحول لا تثير الاســـتغراب من منطلق ورؤية السلاسل العريضة للتحولات الحيوية التى تقوم بها البكتريا عضـــوية التغذية والفطريات فى المزارع (Kicslich , 1976) . الميثان مونواكسجينيز للبكتـــريا عضـــوية التغذية ذات مقدرة على أكسدة الألكان والالكينات والكحولات الثانوية وداى أو تـــرايكلوروميثان ، داى الكـــيل اثيرات ، سيكلو الكان . والمركبات العضوية (Haber et al., 1983 وأن سلالة منفردة من نوكارديا كورالينا يمكن أن تحدث تمثيل مـــرافق للتـــراى والنتـــراميثيل بنزينات ، داى اثيل بنزينات ، بينفيل ، تترالين وداىمثيل نافثيلينات لإنتاج مركبات متنوعة (Jamison et al., 1971) .

جدول (٥-٢) : التمثيل المرافق للعديد من المواد الوسيطة فى مزرعة نقية

Substrate	Products	Reference
Methyl fluoride	Formaldehyde	Hyman et al. (1994)
Dimethyl ether	Methanol	Hyman et al. (1994)
Dimethyl sulfide	Dimethyl sulfoxide	Juliette et al. (1993)
Nitrapyrin	6- Chloropicolinic acid	Vannelli and Hooper (1992)
Tetrachloroethylene	Tetrachloroethylene	Fathepure and Bo (1992)
Benzothiophene	Benzothiophene -2,3 – dione	Fedorak and Grbic – Gale (1991)
3- Hydroxybenzoatt	2,3- Dihydroxybenzoate	Daumy et al. (1980)
Cyclohexane	Cyclohexanol	deKlerk and Vander Linden (1974)
3- Chlorophenol	4- Chlorocatechol	Engelhardt et al. (1979)
Chlorobenzene	3- Chlorocatechol	Klecka and Gibson (1981)
Bis (tributyltin) oxide	Dibutyl tin	Barug (1981)
3- Nitrophenol	Nitrohydroquinone	Raymond and Alexander (1971)
Trinitroglycerine	1- and 2- Nitroglycerine	Comell and Kaplan (1977)
Parathion	4- Nitrophenol	Daughton and Hsieh (1977)

تابع جدول (٥-٢) : التمثيل المرافق للعديد من المواد الوسيطة فى مزرعة نقية

Substrate	Products	Reference
4- Chloroaniline	4- Chloroacetanilide	Engelharde el at. (1977)
Metamitron	Desaminometamitron	Engelharde and Walinofer (1978)
Propane	Propionate , acetone	Leadbetter and Foster (1959)
2- Butanol	2- Butanone	Patel el at. (1979)
Phenol	Ds,ds- Muconate	Knackmuss and Hellwig (1978)
DDT	DDD,DDE,DBP	Pfaender and Alexander (1973)
o-Xylene	o-Toluic acid	Raymond et al. (1967)
2,4,5 - T	2,4,5 – Tnchlorophenol	Rosenberg and Alexander (1980)
4- Fluorobenzoate	4- Fluorocatechol	Clarke et al. (1979)
4,4- Dichlorodiphenyl - methane	4- Chlorophenylacetic acid	Focht and Alexander (1971)
2,3,6 - Trichlorobenzoate	3,5- Dichlorocatechol	Horvath and Alexander (1970a)
3- Chlorobenzoate	4- Chlorocaterhol	Horvath and Alexander (1970b)
m-Chlorotoluene	Benzyl alcohol	Higgins et al. (1979)
Kepone	Monohydrokepone	Omdorff and Colwell (1980)
4- Trifluoromethyl - benzoate	4- Trifluoromethyl – 2,3 – dihydroxybenzoate	Engesser et al. (1988)

التمثيل المرافق أو التصادفى ينتج منتجات عضوية ولكن الكربون فى المادة الوسيطة لا يتحول إلى مكونات خلوية تقليدية . لقد تأكد ذلك فى دراسات المزارع النقية وفى العينات من البيئات الطبيعية . كمثال فإنه خلال تمثيل المركب ٢,٥,٢ – ترايكلوروفينيل المعلم إشعاعيا على ذرة الكربون فإن سلالات الكاليجنيس وأسينوتوباكتر لا تغرس الكربون المشعع فى مكونات الخلية ولا تخلق ثانى أكسيد الكربون $^{14}CO_2$. على نفس المنوال لا يحدث تمثيل لأى من الكربون بواسطة البكتريا التى تقوم بالتمثيل المرافق

للبــروباكلور . خــلال تمثيل السكريات الثنائية الكلورينية بواسطة نوعين من البكتريا أو الكائــنات الأخــرى من القمامة أو البحيرة حيث انه لم يغرس أى من كربون الوسيط فى الكتلة الحيوية والقليل من الكربون من الكاربوفيوران تم غرسها فى الخلايا الميكروبية فى التــربة وعــدد مــن البكتريا التى تمثل الكاربوفيوران لا تزداد بسبب أن هذا المبيد كان مــتحولا . نفــس النقص فى استخدام الكربون تأكد حيث أن الكائنات الطبيعية فى القمامة تقــوم بالتمثــيل المــرافق لمبــيدات الحشائش ترايكلورالين وبروفلوالين والنيتروفين وأن الكربون فى الوسيط الذى تحول سوف يتحول إلى منتجات ذات وزن جزيئى منخفض بدلاً من الأولى (Jacobson et al. 1980) .

لقــد أدت العديــد من خطوط الأدلة إلى الاقتراح بأن العديد من المركبات يحدث لها تمثيل تصادفى فى الأراضى والمياه والقمامة . لقد تم الحصول على واحد فقط أو قليل من الأدلة لأى مركب كيميائى :

أ - المــركب الكيميائى يتحول إلى منتجات عضوية فى العينات البيئية غير المعقمة وليست المعقمة (أو تتحول بسهولة فى العينات غير المعقمة) ولكن الكائنات الدقيقة قادرة على استخدام هذا الوسيط كمصدر للطاقة والكربون أو أى عنصر آخر ضرورى للنمو لم يــتم عــزلها من هذه البيئة . كمثال فإن البروباكلور يتحول فى القمامة وماء البحيرة إلى منــتجات عضــوية ولــيس ثانى أكسيد الكربون والكائنات التى عندها القدرة لاستخدامه كمصدر وحيد للكربون والطاقة لم يتم عزلها .

ب- الكائــنات الدقيقة التى تستخدم جزئيات عضوية أخرى كمصادر للكربون اللازم للــنمو تقوم بتمثيل المركب الكيميائى فى المزرعة لإنتاج منتجات مطابقة لتلك التى توجد فى الطبيعة .

ج- الكــربون مــن المركب الكيميائى لا يغرس فى مكونات الخلية . التحول الكمى للمــركبات الخاصة إلى منتجات عضوية ونقص غرس الكربون ك١٤ من الوسيط المعلم إشعاعياً فى الخلايا الميكروبية تعتبر خطوط قوية من الأدلة لعمليات التمثيل التصادفى .

لقــد تحصــل علــى دليل مشابه عن التمثيل التصادفى فى دراسة تمثيل أول أكسيد الكربون المعلم إشعاعيا ك١٤ فى التربة . بسبب أن ك١٤ لا يتحول إلى مادة عضوية فى التــربة (هذا الجزء يحتوى خلايا ميكروبية) تم توضيح التمثيل المرافق . المجاميع التى تؤكســد أول أكسيد الكربون إلى ثانى أكسيد الكربون فى التربة لا تنمو بوضوح باستخدام ك أ أو الكــربون أو مصــدر الطاقة لأن التعرض المسبق للتربة لهذا الملوث الهوائى لا يؤدى إلى أكسدة محفزة للزيادة الأخيرة من ك أ حيث نمت فإن المعدل يجب أن يزيد . لقد

ظهـر نقـد مشابه لتحول EPTC فى التربة حيث أن قليل من ك١٤ من EPTC المعلم إشعاعياً على الكربون تم غرسه فى الكتلة الحيوية (Mooronan et al. 1992) .

د – فى الغالب وليس دائما فإن المنتجات المعروف أنها تنتج بواسطة التمثيل المرافق فى وسط المزرعة تتراكم كذلك وتدوم فى الطبيعة .

يجـب اتخاذ الحذر والحيطة عند استنتاج أن التمثيل المقارن يحدث بالتأكيد بسبب أن الكائن لا يمكن عزله من البيئة التى يدخل فيها المركب الكيميائى فى تفاعل حيوى . عزل البكتـريا التى تعمل على وسائط خاصة فى العادة تجرى بإغناء الكائن فى الوسط والذى يكـون فـيه مصـدر الكربون الوحيد من المركب الكيميائى ووسط الأجار المستخدم من الأطباق للإغناء تحتوى على المضاف العضوى المنفرد . العديد من البكتريا القادرة على الـنمو علـى حساب الوسيط لا تتطور فى هذا الوسط البسيط لأنها تتطلب أحماض أمينية وفيتاميـنات B أو غيـرها مـن عناصر النمو . عوامل النمو الضرورية هذه لا تتضمن روتينـيا فـى هـذه البيئة السائلة ومن ثم فإن البكتريا والفطريات التى تحتاجها تفشل فى التضاعف . إذا كانت الكائنات الوحيدة فى البيئة قادرة على تمثيل المركب الكيميائى محل الاختـبار التى تحتاج عوامل النمو هذه ولم يتحصل على عزلات وقد خلص الباحثون أن المركب يدخل فى التمثيل المقارن وهذا الاستنتاج غير صحيح . إذا كان المركب الكيميائى يعضد نمو العديد من الأنواع فإن البعض وبدون شك لا يتطلب عوامل نمو (هذه الكائنات يطلق عليها مغذيات أولية Prototrophs) ويجب أن تغذى وفى النهاية يمكن عزلها . إذا كان المركب يعمل على نوع واحد فقط على العكس لذلك فإن الكائن المسئول سوف يحتاج أحمـاض أمينـية وفيتاميـنات B أو غيـرها من عوامل النمو وهذه الأنواع يطلق عليها Auxotroph . لـذلك فـإن الفشـل فى عزل البكتريا والفطريات القادرة على استخدام الجزىء كمصدر منفرد للكربون ليس دليل كافى للتمثيل المرافق .

التفسيرات Explanations

بـرزت أسـباب عديـدة فـي تفسير التمثيل المرافق ومنها لماذا المركب الكيميائى العضـوى الذى يعمل كوسيط لا يعضد النمو ولكنه يتحول إلى منتجات تتراكم . ثلاثة من الأسباب تم تعضيدها تجريبياً :

أ – الإنــزيم الابتدائى أو الإنزيمات تحور الوسط إلى منتج عضوى لا يتحول أكثر بواســطة الإنــزيمات الأخــرى فى الكائن الدقيق لإنتاج الوسائط التمثيلية التى تستخدم فى النهاية للتخليق الحيوى وإنتاج الطاقة .

ب– الوسيط الابتدائى يتحول لمنتجات تثبط نشاط الإنزيمات المتأخرة فى المعدنة أو تلك التى تخفض النمو للكائن .

ج– الكائن يحتاج إلى وسيط ثانى للقيام ببعض التفاعلات الخاصة

من المتفق عليه أن التفسير الأول هو الأكثر شيوعاً خاصة عند تركيزات الكيميائيات العضــوية التــى لا يمــثل للتمثيل لإنتاج المنتجات ذات التأثيرات المضادة للميكروبات . أســاس هــذا التفســير يتمثل فى حقيقة أن العديد من الإنزيمات تعمل على وسائط عديدة مــرتبطة تركيبياً ومن ثم فإن الإنزيم الذى يوجد طبيعيا فى الخلية لأنه يوظف فى عمليات تميــز النمو الطبيعى للكائن على جزئيات بخلاف الجزئيات المخلقة والتى تحفز التفاعلات التــى تغيــر مــن الكيميائيات التى لا تعتبر وسائط خلوية تقليدية . هذه الإنزيمات ليست متخصصــة بشــكل مطلق للمواد الوسيطة لها . إذا تم اعتبار تتابع تمثيلى عادى يتضمن تحــويل A إلى B بواسطة الإنزيم a والمركب B إلى C بواسطة الإنزيم b والمركب C إلــى D بواسطة الإنزيم C فى تتابع ينتهى بإنتاج ثانى أكسيد الكربون والطاقة لتفاعلات التخليق الحيوى والوسائط التى تتحول إلى مكونات الخلية .

$$A \xrightarrow{a} B \xrightarrow{b} C \xrightarrow{c} D \rightarrow\rightarrow\rightarrow CO_2 + \text{energy} + \text{cell} - C$$

الإنــزيم الأول (a) قــد يكون منخفض التخصصية للوسيط ويعمل على جزىء ذات تــركيب مشــابه للمــركب A ويطلق عليه 'A . المنتج ('B) يكون مختلف عن B بنفس الطريقة التى تختلف فيها A عن ('A) . إذا كان الإنزيم b غير قادر على العمل على 'B (بسبب الملامح التركيبية التى تتحكم فى أى مواد وسيطة ستقوم بتحويرها تختلف عن تلك التى تتحكم فى تخصصية الوسيط للإنزيم (a) فإن 'B سوف تتراكم .

$$A' \xrightarrow{a} B' \not\longrightarrow$$

بالإضافة إلى ذلك فإن ثانى أكسيد الكربون والطاقة لا تخلق وبسبب أن كربون الخلية لا يــتكون فــإن الكائن الحى لا يتضاعف . تكوين 'B يكون تصادفى , (Alexander)

(1979) . الدليل الابتدائى لهذا التفسير تأتى من دراسات تمثيل ٤,٢ – د . مبيد الحشائش هذا عادة يتحول فى الأول إلى ٤,٢ – دايكلوروفينول ولكن الإنزيم الذى يقوم لاحقا بتمثل ٤,٢ – دايكلوروفيـــنول يعمـــل علـــى بعض وليس كل الفينولات التى تخلق أولا بواسطة الإنـــزيم الابتدائى الذى يعمل على أحماض الفينوكسى أسيتيك الأخرى (Loose et al., 1967 , Bollag et al., 1968) (الشـــكل ٥–٣) . عندما يحدث ذلك فإن ناتج التمثيل المـــرافق يتـــراكم فـــى منتج كمى وعلى الأقل فى المزرعة النقية . من الحالات التقليدية الـــتحول البكتيرى لمركب ٣– كلوروبنزوات إلى ٤– كلوروكاتينول وقد وصل محصول الكاتيكول ٩٨% من الوسيط الذى تحول (شكل ٥–٤) .

شكل (٥–٣) : تحول ٤,٢ – د إلى ٤,٢ – دايكلوروفينول و ٥,٣ – دايكلوروكاتيكول

COOH Cl → OH HO Cl

شكل (٥-٤) : تحول ٣- كلوروبنزوات إلى ٤- كلوروكاتيكول بواسطة أنواع بكتريا أرترو باكتر (Hurvath and Alexander , 1970a)

فى الحالات التى يكون فيها تركيز المركب الكيميائى عاليا فإن التمثيل التصادفى قد ينتج من تحول المركب الأصلى إلى منتجات سامة . فى التتابع الذى تم معرفته إذا كان معدل التفاعل الذى يحفز بواسطة الإنزيم a أسرع من العملية التى تحفز بالإنزيم b فإن B سوف يتراكم بسبب أنه لا يتحطم بنفس السهولة التي يتكون بها . كمثال فإن سلالة بسيدوموناس التى تنمو على البنزوات وليس على ٢- فلوروبنزوات تحول الأخير إلى نواتج فلورينية وهى سامة (Taylor et al., 1979) . المثبط الذى يتراكم قد يؤثر على إنزيم منفرد هام للتمثيل اللاحق للتوكسين . كمثال فإن بسيدوموناس يوتيدا تحدث تمثيل مرافق للكلوروبنزين إلى ٣- كلوروكاتيكول ولكن الأخير لا ينهار بسبب أنه يخفض نشاط الإنزيمات المشتركة فى الانهيار اللاحق . بسيدوموناس يوتيدا يحول كذلك ٤- اثيل بنزوات إلى ٤- اثيل كاتيكول والأخير يثبط الإنزيمات الضرورية لخطوات التمثيل اللاحق (Ramos et al., 1987) . نتيجة لذلك فإن نمو هذه البكتريا لا يحدث على الكلوروبنزين ولا ٤ - اثيل بنزوات .

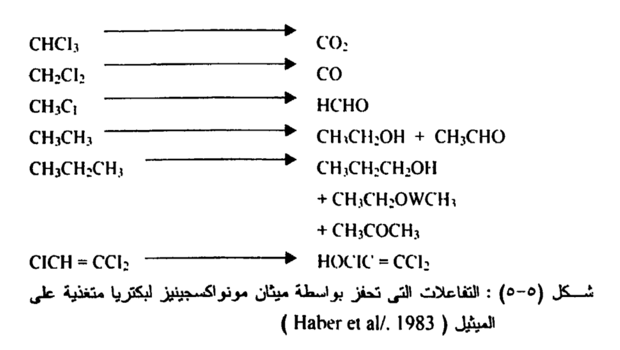
فى بعض الحالات وفى المزارع النقية على الأقل فإن الكائن قد لا يكون قادرا على تمثيل المركب العضوى بسبب حاجته إلى وسيط ثانى حتى يقوم بتفاعل خاص . الوسيط الثانى قد يقدم شيئا يوجد بكميات غير كافية فى الخلايا حتى يحدث التفاعل وكمثال مانح الإلكترون للتحويل .

الإنزيمات ذات الوسائط المتعددة Enzymes with many substrates

التفسير الأول كان مرتبطا بوجود الإنزيمات التى تعمل على أكثر من مادة وسيطة . العديد من الإنزيمات ليست ذات تخصص مطلق لوسيط منفرد . كقاعدة عامة فإنها تعمل على سلاسل من الجزئيات المرتبطة ببعض عن قرب ولكن البعض يقوم بإجراء نوع

منفـــرد من التفاعل على جزئيات غير متشابهة لحد ما . فيما يلى بعض الإنزيمات الفردية التى تعمل على مدى من الوسائط :

أ – الميـــثان مونواكســـجينيز للبكتريا التى تتغذى على الميثان Methylotrophic عـــندما تـــنمو على الميثان أو الميثانول أو الفورموات فإن هذه البكتريا الهوائية تكون قادرة على التمثيل التصادفى لسلسلة كبيرة من الجزئيات العضوية بما فيها العديد من الملوثات الكبرى . بعض من هذه التفاعلات الذى تجرى بواسطة هذه البكتـــريا موضحة فى الشكل (٥-٥) . فى كل حالة فإن الميثان مونواكسجينيز هـــو العامـــل المحفـــز المسئول . الايدروكربونات الكلورينية الاليفاتية الأخرى تـــتحول بواســـطة واحـــد مـــن المـــتغذيات علـــى الميثـــيل Methylosinus trichosporium كمـــا فـــى سيسروترانس – ٢,١ – دايكلوروائيلين و ١,١ – دايكلوروائيلـــين و ٢,١ – دايكلوروبـــروبان و ٣,١ – دايكلوروبـــروبيلين (Oldenhuis et al., 1989) . لقـــد اتضـــح أن نفس الإنزيم فى نوع أخر من البكتـــريا وبعـــد النمو على الميثان سوف يحفز أكسدة ن – الكان التى فيهامن ٢ وحتى ٨ ذرات كربون وكذلك ن – الكينات التى فيها من ٢ – ٦ ذرات كربون وكـــذلك المونو والدايكلوروالكانات ذات ٥ – ٦ ذرات كربون وكذلك داى الكيل اثير والسيكلوالكانات (Haber et al., 1983) .



شـــكل (٥-٥) : التفاعلات التى تحفز بواسطة ميثان مونواكسجينيز لبكتريا متغذية على الميثيل (Haber et al/. 1983)

ب- إنزيم كولوين داى أوكسجينيز فى عدد من البكتريا الهوائية . هذا الإنزيم يدخل ذرتى الأكسجين من O_2 (وهو الديوكسيجنيز) فى التولوين حيث يحفز الخطوة الأولـــى فى انهيار التولوين بواسطة البكتريا النامية على الايدركربون العطرى (شـــكل ٥-٦) . هـــذا ولو أن هذا الإنزيم له تخصصية قليلة جداً كما أنه قادراً علـــى هدم E , T وكذلك تحويل ٢ و ٣- نيتروتولوين إلى الكحولات المناظرة وكذلك هيدروكسلة حلقة ٤- نيتروتولوين (Robertson et al., 1992) .

TOLUENE

2-NITROTOLUENE

3-NITROTOLUENE

4-NITROTOLUENE

TCE

شكل (٥-٦) : التفاعلات التى تحفز بإنزيم تولوين ديوكسجينيز

ج- تولـــوين مونواكســـجينيز فـــى العديد من أنواع البكتريا الهوائية - اختلافاً عن ديوكســـيجنيز فـــإن هذا الإنزيم يغرس ذرة أكسجين واحدة من O_2 فى التولوين

معطـيا ٥- كريزول (الشكل ٥-٧) . بسبب هذا الإنزيم فإن البكتريا تستطيع التمثـيل المرافق لمركب TCE وتحويل ٣ - ٤ - دينتروتولونيات إلى كحولات البنزيل المقابلة وكذلك البنزالدهيدات وتضيف مجاميع الايدروكسيل إلى مركبات عضوية أخرى .

د - أكسـجينيز البكتـريا التـى تسـتخدم البروبان . البكتريا الهوائية التى تستخدم البـروبان كمصـدر للكربون والطاقة للنمو فيها كذلك اكسجنيز ذات تخصصية عريضـة . هـذا الإنـزيم يقوم بالتمثيل المقارن لمركب TCE والفينيل كلوريد ومركب ١,١ - داى وترانس وسيس ٢,١ - دايكلورواثيلين .

هـ- أمونيا اكسجينيز لبكتريا نيتروسوموناس ايدروبيا . هذه البكتريا ذاتية التغذية على الكيميائيات Chemoautotroph والتى يكون مصدر الطاقة لها فى الطبيعة ن يـد٣ ومصـدر الكـربون هـو ثانى أكسيد الكربون تقوم بالتمثيل التصادفى لمـركبات TCE و ١,١ - دايكلورواثيلين وغيره من المونو والبولى هالوجينات الايثان والعديد من المركبات العطرية وحيدة الحلقة والثيواثيرات والمثيل فلوريد والدايمثيل اثير .

و- إنـزيم هاليدوهيدروليز الذى يعمل على الأحماض الدهنية الهالوجينية البسيطة . اعـتمادا على كائن خاص فإن هذا الإنزيم قد يشطر الهالوجينات من الفولور - والكلور - والأيودواسيتات وجميع المونوهالوأسيتات فيما عدا الفلورواسيتات .

ز- إنـزيم ديهالوجينيز الذى يزيل الهالوجينات من CH_2CL_2 و $CH_2Br\ CL$ و CH_2Br_2 و CH_2I_2.

ح - إنـزيم ديهالوجينيز الذى يعمل على ٤- كلورو ، ٤- برومو ، ٤- أيودو ولا يعمل على ٤- فلوروبنزوات .

ط - كاتيكول ديوكسيجنيز الذى يؤكسد الكاتيكول و ٣ - ٤ - ميثيل كاتيكول وكذلك ٣- فلورو وليس ٣- كلوروكاتيكول .

CH3 → CH3, OH

TOLUENE → o-CRESOL

شكل (٥-٧) : التفاعل الذى يحفز بواسطة تولوين مونواكسجنيز

ك - بنزوات هيدروكسيليز الذى يقوم بتمثيل البنزوات وكذلك ٤- أمينو ، ٤- نيترو ، ٤- كلورو ، ٤ - ميثيل بنزوات .

ل - الإنــزيم الــذى يكسر النتريل من عدد من النتريلات العطرية كى ينتج الأمونيا (Harper , 1977) .

م - الفوســفاتيز الــذى يقــوم بالتحلل المائى للباراثيون والباراأكسون والديازينون والدورسبان والفننتروثيون ولا يقوم بنفس العمل مع العديد من المبيدات الحشرية المرتبطة .

ن - كحول ديهيدروجينيز الذى يؤكسد الكحولات الأليفاتية العادية التى تحتوى من ١ وحتى ١١ من ذرات الكربون .

س - دس أمينيز الذى يكسر شق الأمين لعدد من البيوريينات .

ع - الكان هيدروكسيليز الذى يقوم بهيدروكسلة عدد من بنزينات الالكيل والالكانات المستقيمة والمتفرعة والحلقية .

ف - الكــان مونواكســجينيز الــذى يهدم TCE والفينيل كلوريد والدايكلوروائيليات والبروبيلينات .

ص - نفثالــين ديوكسيجينيز التى تعمل على الزيلين ومشابهات نيتروتولوين والاثيل بنزين .

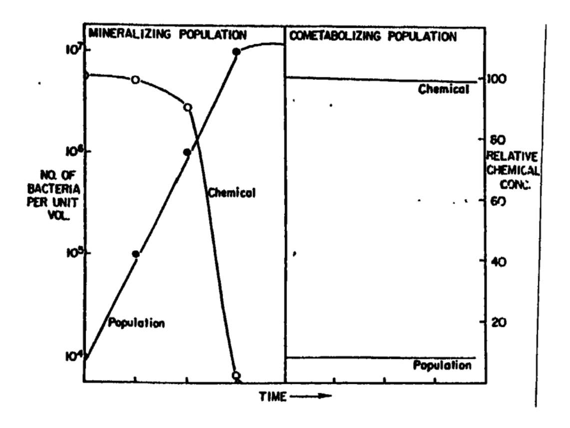
ق - بيفيــنل ديوكســجنيز الذى يحول العديد من أقران PCB . الكائن الذى يحتوى علــى هــذه الإنزيمات قد يكون قادراً على استخدام واحد أو عديد من وسائط

الإنــزيم للنمو . هذا ولو أن العديد من المواد الوسيطة تتحول ولكنها لا تعضد النمو . ناتج التفاعل يتراكم حينئذ .

التأثيرات البيئية المؤثرة Environmental significance

مــن حــيث العقلانية فإن التمثيل المقارن بالتأكيد ما هو إلا نوع خاص من التحول الميكروبى . بالطبع فإنه قد يكون ذات اهتمامات أكاديمية ولو أن هذه التحولات ذات أهمية كبيرة فى الطبيعة . هذه التتابعات الهامة مثلت أساس الاهتمام الكبير الذى حظى به التمثيل التصادفى وبسبب هذه الإصدارات والنواحى البيئية بأن التمثيل المرافق تعتبر نوع خاص مــن التحول الحيوى . هذه التتابعات البيئية تأكدت بالدليل وبسهولة من خصائص العملية خاصــة عدم مقدرة الكائنات على النمو على حساب المركب العضوى وتحول الوسيط إلى منــتج عضوى فى الغالب يتراكم . لقد تأكد حدوث تأثيرين على الفور . الأول وبسبب أن حجــم المجموع أو الكتلة الحيوية للكائن الذى يعمل على معظم الكيميائيات المخلقة صغير فــى المــنطقة الســطحية وتحت فى الأراضى والمياه فإن المركب الذى يتعرض للتمثيل المــرافق بواســطة هــذه الكائنات يتحول ببطء ومعدل التحول لا يزداد مع الوقت . هذا يــتعارض مع الكيميائيات التى تستخدم كمصادر للكربون والطاقة بسبب أن معدل التمثيل لهذه الوسائط تتناقص مع تضاعف وتكاثر الكائنات المسئولة (شكل ٥-٨) . الثانى يتمثل فــى أن المنتجات العضوية تتراكم نتيجة للتمثيل التصادفى وهذه المنتجات تميل للثبات . هــذا التراكم يعتبر من مخرجات التمثيل المقارن بواسطة نوع منفرد من الكائنات لأنه لا يســتطيع عمــل تمثيل لاحق للمنتج . بالإضافة إلى ذلك وحيث أن مخرج التمثيل المقارن تكــراريا يكون فى صورة تغيير بسيط فى تركيب الجزىء فإن المركب الأصلى السام فى الغالب يتحول إلى منتج ضار (Alexander , 1979) .

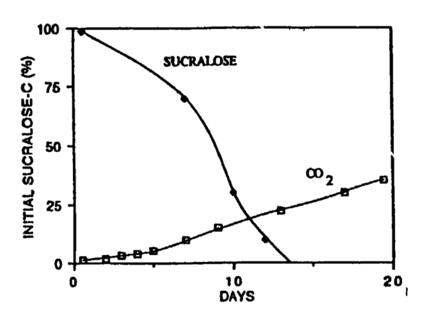
لقــد أجــريت تقديرات لأعداد أو الكتلة الحيوية للكائنات الدقيقة القادرة على التمثيل المــرافق للوســائط كــل على حدة فى الطبيعة . هذا ولو أن عدد الخلايا فى نوع التربة القادرة على التمثيل المقارن لمبيد ٤,٢ - د تتراوح من ٠,٣ وحتى ٠,٨ مليون لكل جرام . علــى العكس فقد وجد أن ٢٠ - ٧٥% من البكتريا التى عزلت من القمامة كانت عندها المقــدرة علــى إجراء التمثيل المقارن للددت وأن ٩٠ مليون خلية لكل ملليلتر من القمامة يمكن أن تقوم بعمل التمثيل المقارن للمبيد الحشرى .



شــكل (٥-٨) : تغيــرات المجمــوع واختــفاء المركب الكيمــيائى الذى يعمل بواسطة البكتــريا (اليســار) التــى تنمو لوغاريتميا وتستخدم المركب كمصدر للكــربون أو (اليمــين) البكتــريا التــى تقوم بالتمثيل المرافق للمركب الكيميائى (مأخوذة من (Alexander , 1981) .

ولــو أن منتجات التمثيل المقارن تتراكم فى المزرعة فإنه لا يكون ضروريا حدوث نفــس الشيء فى الطبيعة . هذه المنتجات قد تعمل بواسطة نوع ثانى وقد يحدث لها تمثيل مقــارن أو معدنة . المثال موضح فى الشكل (٥-٩) للمركب سكر كالوز والذى يحدث له تمثيل مقارن ابتدائى لإنتاج منتجات عضوية ولكن الأخير يحدث له معدنة متتابعة بواسطة الأنــواع التــى لا تعمــل على السكريات الثنائية ثلاثية الكلور . فى الحقيقة فإنه إذا كان مجمــوع الكــائن الثانــى يــنمو باستخدام نواتج التمثيل المرافق للمجموع الأول فإن هذه

المنـــتجات قـــد لا يكشف عنها على الإطلاق بسبب أن المجموع سوف ينمو حتى الحجم المسموح بواسطة ناتج مصدر الكربون الخاص به والذى هو منتج التمثيل المقارن .



شكل (٥-٩) : تحول السكركالوز فى عينات التربة (مأخوذة من M.P. (Abere and M.Alexander) غير منشور .

لقـــد تـــم وصـــف حالات عديدة التى فيها يقوم النوع الثانى بتحطيم نواتج التمثيل التى تخـــرج بواسطة النوع الأول فى المزرعة (الشكل ٥-١٠) . سوف نشير إلى ستة أمثلة فقط وهى :

أ - الباراثـــيون يحدث له تمثيل مرافق بواسطة بسيدوموناس ستوتزيزى وإنتاج ٤- نيتـــروفينول والـــداى اثيل فوسفات وبكتريا بسيدوموناس أكروجينوز . تستخدم الفينول كمصدر للكربون والطاقة (Daughton and Hsieh , 1977) .

ب- السيكلوهكسان يحدث له تمثيل مقارن إلى سيكلوهكسانول بواسطة واحد من البسيدوموناد وتحدث معدنة للسيكلوهكسانول بواسطة أنواع مختلفة من البسيدوموناس .

ج- ٤,٤ - دايلكوروبيفينيل تحدث له عملية تمثيل تصادفى لإنتاج ١- كلورو بنزيلات وهذا يعتبر مصدر للكروبن والطاقة لسلالة الأسينوباكتر .

د - ددت يتحول بواسطة التمثيل التصادفى إلى ٤ - كلوروفينيل أسيتيك آسيد بواسطة سلالة من بسيدوموناس ويستخدم الناتج هذا لنمو بكتريا أنتروباكتر . (Pfander and Alexander , 1972)

هـ- ٥,٤,٢ - تى يحدث له تمثيل مرافق بواسطة الكائنات الدقيقة الأخرى .

و - ٤- كلورو - ٥,٣ - دنيتروبنزويك آسيد يحدث له تمثيل مرافق لإنتاج ٢ - هيدروكسى موكونيك سيمى الدهيد وهذا بدوره يحدث له معدنة بواسطة أنواع ستربتومايسيسز .

فى هذه الحالات فإن كائن منفرد يستطيع أن يحدث معدنة للوسيط الابتدائى والذى لا يتحصل عليه فى المزرعة النقية ومن ثم فإن ناتج المجموع الأول ووسيط المجموع الثانى لا يتم الكشف عنهما فى الطبيعة . مرحلتى التحول من حيث التأثير تكمل مسارات التمثيل الهدمى والتكامل هنا معناه أنها تكمل ما هو موجود من تتابع الهدم - مسارات الهدم التكاملية هذه قد تحدث بواسطة الهندسة الوراثية للحصول على الكائنات القادرة على معدنة الجزىء الأصلى . هذا قد يجرى بواسطة نقل الجينات فى نوع واحد بحيث تصبح خلاياه محتوية على الإنزيمات التى تقوم بتتابع الهدم الابتدائى وكذلك الإنزيمات التى تسمح للكائن بمعدنة ونمو منتجات التمثيل المرافق المتتابعة .

المركب الكيميائى الذى يحدث له تمثيل تصادفى عند تركيز معين قد تحدث له معدنة فى نفس البيئة عند تركيز آخر أو قد يحدث له تمثيل مقارن فى بيئة ما وتحدث له معدنة فى بيئة أخرى . كمثال فإن IPC يحدث له تمثيل تصادفى عند تركيز واحد مللجم / لتر ولكنه يتمعدن عند تركيز ٠,٤ ميكروجرام / لتر فى ماء البحيرة ومبيد المونيورون يحدث له تمثيل مرافق بوضوح إلى ٤- كلوروأنيلين عند تركيز ١٠ مللجم / لتر ولكنه يتمعدن عند تركيز ١٠ ميكروجرام / لتر فى القمامة . الكلوروبنزيلات يحدث له تمثيل مقارن فى العينات من عمود الماء للبحيرات ولكنه يتمعدن فى وجود الكائنات الدقيقة لرواسب المياه العذبة (Wang et al., 1984 , 1985) . لذلك يجب اتخاذ الحيطة والحذر عند التنبؤ بأن التمثيل المقارن سوف يحدث عند تركيزات أو فى بيئات بخلاف تلك التى اختبرت .

PARATHION

CYCLOHEXANE

CYCLOHEXANOL

4,4'-DICHLOROBIPHENYL

DDT

2,4,5-T

4 CHLORO 3 5 DINITRO-
BENZOIC ACID

شكل (٥-١٠) : التحولات التى تتضمن التمثيل المرافق بواسطة أحد الأنواع متبوعة بالمعدنة لمنتجات التمثيل المرافق بواسطة النوع الثانى .

حـــركيات التمثيل المقارن لافت اهتمام قليل . إذا كانت المجاميع الميكروبية لا تنمو ولا تتحســـر وكـــان تركيز الوسيط اللتمثيل المرافق أقل من Km للكائنات النشيطة ومن المحتمل أن التحويل يكون من المرتبة الأولى . تحول البروباكلور قد يتبع المرتبة الأولى أو المـــرتبة صـــفر فـــى ماء البحيرة أو القمامة . فى المفاعل الحيوى للبيوفيلم الذى حقن بالبكتريا المؤكسدة للميثان فإن التمثيل المرافق للمركب TCE و ١,١,١ – ترايكلورواثيان وســـيس وتـــرانس – ٢,١ – دايكلورواثيلين من المرتبة الأولى عند تركيزات أعلى من ١ مللجـــم / لتر . هذا ولو أنه فى البيئات التى يكون فيها التحول بطىء فإن مصدر الكربون الـــلازم للـــنمو قـــد يستنزف ومن ثم فإن نظم الحركية قد تتغير مع الوقت . لقد تم وضع وتطوير نماذج للتمثيل المرافق بواسطة المجاميع النامية وغير النامية (Griddle, 1993)

بسبب أن التمثيل المرافق يؤدى عادة إلى تدهور أو هدم بطىء للوسيط حدث اهتمام لتحفيـــز معدل الهدم . تنشيط هذه الأنشطة ذات أهمية خاصة إذا كان الوسيط سام للإنسان والمحاصيل الزراعية أو الأنواع من الكائنات الحية فى النظم البيئية الطبيعية . إضافة عدد من المركبات العضوية إلى التربة أو القمامة يحفز معدل التمثيل المقارن للددت وعدد من المـــركبات العطـــرية الكلورينـــية والأحمـــاض الدهنية الكلورينية ولكن الاستجابات لهذه الإضافات لا يمكن التنبؤ بها . لم يعرف بوجود علاقة بين مسارات التمثيل المشتركة فى هدم الوسيط الممعدن المضاف والمركب الذى حدثت له تمثيل مقارن فى هذه الدراسات . فـــى الحالات التى يحدث فيها تنشيط فإن الفائدة قد تتأتى من زيادة غير متوقعة فى الكتل الحـــيوية للكائـــنات الدقيقة حيث أن بعضاً منها قد يقوم بالتمثيل المقارن تصادفيا للمركب محل الاهتمام .

هـــناك اقتـــراب بديل يتمثل فى إضافة مركبات ممعدنة تشابه فى التركيب المركب المـــرغوب تحفيـــز تمثـــيله المرافق . هذا مع فرضية أن الكائنات الدقيقة التى تنمو على المركب الممعدن يحتوى إنزيمات تحول الجزىء النظير وهو الذى يحدث له تمثيل مقارن. هـــذه الكـــتلة الحـــيوية الأكبر فيها كثير من الإنزيم الهادم عما هو موجود فى الماء غير المضاف أو التربة . هذه الطريقة من إغناء النظير Analogue enrichment استخدمت لتحفيـــز التمثـــيل المـــرافق لمركبات PCB's عن طريق إضافة البيفينيل . البيفينيل غير الكلورينـــى تـــ اختـــياره كى يضاف إلى التربة حيث أنه قابل للمعدنة وغير سام وعمل كمصـــدر للكـــربون للكائنات الدقيقة القادرة على التمثيل المقارن لمركبات PCB's . لقد اســـتخدم اقتـــراب مشابه لتحفيز التمثيل المرافق للترايفلوروميثيل بنزوات بواسطة إضافة البنزوات إحلالية الالكيل وتمثيل ٤,٢ – دايكلوروأنيلين فى التربة بواسطة إضافة الأنيلين.

إنماء النظائر أسلوب يشابه الوسائل العادية لعزل البكتريا التى تقوم بالتمثيل المرافق للمركب . المزرعة الغنية تحتوى على مصدر كربون يعضد النمو كما أن المزارع النقية المتحصـــل عليها تقوم كذلك بالتمثيل المرافق للمركبات المرتبطة من حيث التركيب التى تعضـــد النمو . كمثال فإن البكتريا التى عزلت على دايفنيل ميثان وتحتوى الإنزيمات التى تهـــدم فإنها تقوم بالتمثيل المرافق دايفينل ميثان الكلورينى العديد من المركبات الأخيرة لا تعضد النمو .

REFERENCES

Adriaens, P.,Kohler, H.-P.E., Kohler, Staub, D., and Focht, D.D., Apl. Environ. Microbial, 55, 887-892 (1989).

Alexander, M., in "Agriculture and the Quality of Our Environment" (N.C. Brady, ed.), p. 331-342. American Associaqtion for the Advancement of Science, Washington, DC, 1967.

Arcangeli, J.P., and Arvin, E., Biodegradation 6, 29-38 (1995).

Arvin, E., Water Res. 25, 873-881 (1991).

Bartholomew, G.W., and Alexander, M., Enviorn. Sci. Technol. 16, 301-302 (1982).

Barug, D., Chemosphere 10, 1145-1154 (1981).

Bauer, S.R., Wood, E.M., and Traxler, R.W., Int. Biodeterior. Bull. 15, 53-56 (1979).

Clarke, K.F., Callely, A.G., Livingstone, A., and Fewson, C.A., Biochem. Biophys. Acta 404, 169-179 (1979).

Criddle, C.S., Biotechnol. Bioeng. 41, 1048-1056 (1993).

Dalton, H., and Sterling, D.I., Philos. Trans. R. Soc. Lond., Ser. B 207, 481-495 (1982).

Delgado, A., Wubbolts, M.G., Abril, M.A., and Ramos, J.L., Appl. Environ. Microbiol. 58, 415-417 (1992).

Ely, R.L., Hyman, M.R., Arp, D.J.,Guenther, R.B., and Williamson, K.J., Biotechnol. Bioeng. 46, 232-245 (1995a).

Ely, R.L., Williamson, K.J., Guenther, R.B., Hyman, M.R., and Arp, D.J., Biotechnol. Bioeng. 46, 218-231 (1995b).

Ensign, S.A., Hyman, M.R., and Arp, D.J., Appl. Environ. Microbiol. 58, 3038-3046 (1992).

Fathepure, B.Z., and Boyd, S.A., Appl. Environ. Microbial. 54, 2976-2980 (1988).

Fournier, J.C., Coddaccioni, P., and Soulas, G., Chemosphere 10, 977-984 (1981).

Furukawa,K., Matsumura, and Tonomura, K., Agric. Biol. Chem. 42, 543-548 (12978).

Goldman, P., Milne, G.W.A., and Keister, D.B., J. Biol. Chem. 243, 428-434 (1968).

Golovleva, I., A., Golovlev, E.L., Zyakun, A.M., Shurukhin, Y.V., and Finkelshtein, Z.I., Izv. Aval Nauk SSSR, Ser. Biol. 1, 44-51 (1978).

Haber, C.M., Allen, L.N., Zhao, S., and Hanson, R.S., Science 221, 1147-1153 (1983).

Hill, G.A., Milne, B.J., and Nawrocki, P.A., Appl. Microbiol. Biotechnol. 46,163-168 (1996).

Horvath, R.S., Bacteriol. Rev. 36, 146-155 (1972).

Jacobson, S.N., and Alexander, M., Appl. Environ. Microbial, 42, 1062-1066 (1981).

Jamison, V.W., Raymond, R.L., and Hudson, J.O., Dev. Ind. Microbiol. 12, 99-105 (1971).

Keener, W.K., and Arp, D.J.,Appl. Environ. Microbial. 60, 1914-1920 (1994).

Knackmuss, H.J., in Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds, (T. Leisinger, A.M. Cook, R. Hutter, and J. Nuesch, eds.), pp. 189-212. Academic Press, New York, 1981.

Knackmuiss, H.J., and Hellwig, M., Arch. Micriboil. 117, 1-7 (1978).

Leadbetter, E.R., and /Foster, J.WS., rch. Biochem. Biophys. 82, 491-492 (1959).

Lee, K., and Gibson, D.T., Appl. Environ. Microbial. 62, 3101-3106 (1996).

Liu, D., Maguire, R.J., Pacepavicius, G., and Dutka, B.J., Environ. Toxicol. Water qual. 6, 85-85 (1991).

Malashenko, Y.R., Romanovskaya, V.A., Sokolov, I.G., and Kryshtab, T.P., Mikrobiologiya 45, 1105-1107 (1976).

Munnecke, D.M., Appl. Environ. Microbial. 32, 7-13 (1976).

Nelson, M.J.K., Montgomery, S.O., and Pritchard, P.H., Appl. Environ. Microbial. 54, 604-606 (1988).

Novick, N.J., and Alexander, M., Appl. Environ. Microbial. 49, 737-743 (1985).

Oldenhuis, R., Vink, R.L.J.M., Janssen, D.B., and Witholt, B., Appl. Environ. Microbial. 55, 2819-2826 (1989).

Pfaender, F.K., and Alexander, M.J. Agric. Food Chem. 21, 397-399 (1973).

Raschc, M.E., Hyman, M.R., and Arp, D.J., Appl. Environ. Microbial. 57, 2986-2994 (1991).

Rosenberg, A., and Alexander, M., J. Agric. Food Chem. 28, 297-302 (1980).

Sakai, T., and Jun. H.K.,J. Ferment. Technol. 56, 257-265 (1978).

Smith, A.E., and Phillips, D.V., Agron. J. 67, 347-349 (1975).

Taylor, B.F., Hearn, W.L., and Pincus, S., Arch. Microbiol. 122, 301-306 (1979).

Wang, Y.S.,Madsen, E.L., and Alexander, M., J. Agric. Food Chem. 33, 495-499 (1985).

You. I.S., and Bartha, R., Appl. Environ. Microbiol. 44, 678-681 (1982).

الباب السادس

تأثير التركيب الكيميائى للملوثات والعوامل البيئية على الانهيار الحيوى

أولاً : تأثير التركيب الكيميائى على الانهيار الحيوى للملوثات

هـناك العديـد من الأسباب العملية تؤكد الحاجة للتنبؤ بما إذا كان المركب الخاص سـينهار حيوياً وإذا كان ذلك سيحدث ما هى المركبات التى سوف تنتج؟ . فى البداية فإنه عـند تطويـر المركبات الجديدة للاستخدام الصناعى يكون من الأهمية معرفة ما إذا كان المركب أو قسم الكيميائيات سوف يظل ثابتاً أو يتحول إلى منتجات سامة فى الطبيعة وما إذا كـان هـناك مشاكل صحية أو بيئية لها . تخليق وتقييم فاعلية الكيميائيات للأغراض المسـتهدفة وتقـويم توكسـيكولوجيا مركباتها من الأمور المكلفة ومن ثم يقوم البحاث فى الصـناعة تجـنب تكاليف هذه الأنشطة المختلفة إذا كانت المادة محل التطوير سوف تظل كافية أو تتحول إلى مواد وسيطة غير مرغوبة . السبب الثانى فى أنه فى سبيل البحث عن أقل التكاليف والبحث عن الوسائل التى تقلل من الكيميائيات ذات المشاكل فإن مدير الموقع الملـوث يمـيل إلـى التأكد بشكل عقلانى أن المعالجة الحيوية سوف تفعل وأن التنظيف بواسـطة التكنولوجـيا غير المكلفة نسبياً سوف تسفر فى النهاية عن وجود منتجات غير سـامة فقط وإذا لم يتحقق ذلك يجب استخدام تكنولوجيات أكثر تكلفة . السبب الثالث يتمثل فـى أنه فى الدول التى فيها ضرورة الحصول على موافقات من الوكالات التشريعية مثل الإنـتاج التجارى للكيميائيات الجديدة خاصة تلك الكيميائيات التى ستدخل التربة فى النهاية وكذلك الماء والقمامة أو المواد الصلبة تحت الماء ويكون اتخاذ القرارات من الصعوبة إذا لـم يكن فى الإمكان تقرير ما إذا كان المركب محل الاهتمام ثابتاً أو ما إذا كان سيتحول إلـى سـموم قد تمثل خطورة على الإنسان والنباتات . هذه التنبؤات صعبة بسبب ملايين المـركبات العضـوية المعروفة والعديد من أقسام الكيميائيات المخلقة ونقص الاهتمام فى مجالات الميكروبيولوجى والكيمياء الحيوية والتوكسيكولوجى لجميع أو القليل من أقسام هذه الكيميائيات .

التنـبؤ بمـا إذا كان المركب قابل للانهيار الحيوى Biodegradable ليس كما هو الحال كما التنبؤ بأنه سوف يهدم أو ينهار حيويا Biodegraded . مع المركب الذى يمكن أن يمـثل بواسطة الكائنات الدقيقة وحتى يتحول واقعيا فإن الكائنات الدقيقة يجب أن توجد عند الموقع وتتطلب مغذيات غير عضوية (ومن الممكن عوامل النمو) أن تكون موجودة كـذلك ويجب أن يكون المركب فى صورة قابلة للانهيار الحيوى (كما فى الامتصاص ، العزل أو يوجد فى NAPL والتى تحتفظ به فى صورة غير ميسرة) كما يجب ألا يوجد

فى الموقع مواد سامة ضارة بنمو ونشاط الميكروبات كما يجب أن يكون التركيز أعلى من المستوى الحرج إذا كان هذا الجزىء يعمل بواسطة مجاميع الميكروبات التى تستخدم كمصدر للكربون والطاقة .

بعد وقت قصير من بداية الاستخدام العريض للمبيدات والمنظفات تم التمييز بأن أفراد من الأقسام الفردية للمركبات العضوية ذات فترات مختلفة بوضوح فى الثبات فى الأراضى والماء . فى العديد من الحالات وجد أن إجراء تحوير طفيف فى تركيب الجزىء يجعله أكثر أو أقل حساسية للتحطيم فى هذه البيئات وبسبب أنه تأكد بالدليل فى تزامن مع هذا الاستنتاج أن المركب ذات فترات الحياة القصيرة يتحطم بفعل الميكروبات فقد توصل لاستنتاج أن هذه التغيرات البسيطة فى تركيب المركب الكيميائى غيرت من ملائمة الجزئيات كمواد وسيطة للنمو والتمثيل بواسطة مجتمعات الكائنات الدقيقة الموجودة. من التغير البسيط فى الجزء كمثال إحلال ذرة أو مكون احلالى مكان الآخر مما يجعل الجزىء أكثر أو أقل حساسية للتمثيل الميكروبى . بسبب الأهمية الاقتصادية الكبيرة لهذه المبيدات والمواد النشطة سطحياً وطبيعة النمو مع اسهاماتها للانهيار البيئى إذا كانت ثابتة تم توجيه جهود كبيرة لمعرفة ووضع الملامح التركيبية التى تتحكم فى ملائمة هذه الكيميائيات للانهيار الميكروبى . من ذلك الوقت أجريت الدراسات على مدى واسع من الأقسام الكيميائية الأخرى بما فيها الجزئيات التى لها استخدامات مختلفة والتى تتمتع بكثير من الدراسات المرجعية التى توضح العلاقة بين التركيب والانهيار الحيوى .

اختيار المركبات لهذه الدراسات نادراً ما أستهدف وضع تعميم أو أساسيات علمية لتحديد الميكانيكيات ولكنها ركزت على حاجة الصناعة . لذلك ظهرت قاعدة معلومات كبيرة عن بعض المبيدات والمواد ذات النشاط السطحى التى تمثل المكونات الكبرى للمنظفات عديدة ومتعددة الاستخدامات ولكن تم دراسة عدد محدود فقط من المركبات التى تتبع الأقسام الأخرى . نتيجة لهذا الوضع فإن أنواع المركبات التى يجب اختيارها لعمل تعميم عريض ومفيد لم تختبر وأن العموميات التى كانت ممكنة مازالت قليلة فى العدد .

فى كلا الصناعتان (المبيدات والمواد ذات النشاط السطحى) تم الاهتمام فى البداية بالعلاقة بين التركيب الكيميائى والانهيار الحيوى وكان السبب الضاغط لإجراء البحوث يتمثل فى إحلال الكيميائيات الأكثر ثباتاً بمركبات جديدة ولكنه بجزئيات مشابهة من حيث التركيب والتى يكون من السهل تمثيلها . لقد تعالى صراخ العامة ضد المواد ذات النشاط السطحى التى تظل ثابتة لفترات طويلة فى الماء والأخذ فى الاعتبار التتابعات البيئية والصحية للمبيدات الثابتة المحفزة للصناعة وفى العديد من الحالات تبحث وتحث الوكالات التشريعية الحكومية على الإحلال . استمرار استخدام هذه الأقسام من الكيميائيات تعرضت للتهديد بسبب طول بقائها فى المياه والأراضى وهذا الدوام يرتبط بوجه خاص مع خصائص الجزئيات التى تجعلها أقل ملائمة للتمثيل الميكروبى والنمو . الإحلال بمركبات

جديدة شهادة عرفان بنجاح البحوث فى سبيل الحصول على مركبات قابلة للانهيار وبسهولة .

الاقتراب لإيجاد الاحلالات القابلة للانهيار الحيوى للثبات ولكن المركبات الفعالة تبقى محل تجريب قابل للصواب والخطأ . هذه الاقترابات تحت مظلة التجريب والخطأ تعتبر من خصائص البحث الصناعى الذى يركز على المبيدات والمواد ذات الجذب السطحى وبانيات المنظفات التى تصاحب المواد ذات النشاط السطحى والبوليمرات وغيرها من أقسام المواد . الاقتراب الأكثر ملائمة ونجاحا يعتمد على الأساسيات التى تفسر العلاقات بين التركيب والانهيار الحيوى . من سوء الطالع أن قاعدة المعلومات لوضع علاقات ذات معنى مازالت قليلة . فى هذا المقام سوف نتناول تخصصية الكائنات الدقيقة للمواد الوسيطة والتخصصية ترتبط فى جزء كبير مع تخصصية الإنزيمات فى تحفيز بعض أنواع التفاعلات الكيميائية فقط . كل إنزيم مقيد لإجراء نوع منفرد من التفاعلات على مدى ضيق وغير متوقع فى الغالب من المواد الوسيطة ذات التراكيب المتشابهة جداً .

التعميمات Generalizations

فى الوقت الحالى يمكن وضع قليل من التعميمات عن تأثير التركيب على الانهيار الحيوى وكذلك فإن الاستثناءات عن هذه التعميمات الموجودة أو أية تعميمات أخرى والتى وضعت عديدة أيضا . هناك أسباب عديدة ذكرت القليل من التعميمات والعديد من الاستثناءات منها :

أ – الكائنات الدقيقة المختلفة توجد فى بيئات غير متشابهة وتطور نوع واحد من الكائنات قد يؤدى إلى هدم أو انهيار مجموعة من الكيميائيات المرتبطة كيميائيا فى البيئة الأولى ولكن وبسبب تضاعف وتكاثر الكائنات الأخرى فى موطن مختلف فإن مجموعة أخرى من المركبات قد تتحطم فى البيئة الثانية .

ب – الملامح التركيبية للوسائط العضوية فى الغالب تغير من تيسرها للكائنات الدقيقة (كما فى حالة الامتصاص أو التوزيع فى NAPL) ومن ثم فإن الجزىء ذات التركيب المعين قد يسهل هدمه فى البيئات التى يكون متاحاً فيها بحرية ولكنه سوف يظل ثابتاً حينما يكون تيسره الحيوى قليل .

ج– فى هذه الحالات والتى يحدث فيها فترة أقلمة ممتدة لوقت طويل قبل الكشف عن الانهيار الحيوى يكون من المعتدل أن مجموع متميز من الكائنات الدقيقة يظهر لغرض الانهيار الحيوى وهذه المجاميع التى تظهر نتيجة للأقلمة قد لا تكون هى نفسها فى البيئات غير المتشابهة .

د – الخصـــائص الطبيعـــية أو الكيميائية للبيئتين مختلفة كثيراً وكمثال فإنه بسبب أن أحـــدها هوائي والأخرى لا هوائية أو أحدهما يكون عند درجة حموضة منخفضة والآخر عـــند درجـــة حموضة متعادلة ، وأن المجموع الذى كان يفترض أنه سائد فى التحول لا يكون فى الغالب مختلفاً ولكن يعتمد على إنزيمات مختلفة . هذه الإنزيمات غير المتشابهة تعمل على أفراد مختلفة من المجاميع التى لها تراكيب كيميائية مرتبطة .

القلـــيل مـــن هذه الصعوبات تم الإشارة إليها فى الدراسات فى المزارع الفردية من أنـــواع البكتريا . البحوث التى أجريت على العديد من الكائنات القادرة علي استخدام نفس الوسيط العضوى كمصدر للكربون اللازم للنمو أظهرت أنها يمكن أن تتضاعف باستخدام التمثـــيل المـــرافق لمدى مختلف من الكيميائيات من نفس قسم الوسائط . بعض الجزئيات تمـــثل بواســـطة نـــوع واحد وليس بالنوع الثانى والكائن الثانى سوف يستخدم قليل وليس الأخرين الذين يعضدون النمو أو التمثيل للنوع الأول . لقد أكدت هذه البحوث على كفاءة الهـــدم لعـــزلة ما وقدمت إجابات أكثر دقة عن تأثير التركيب الكيميائى على الاستخدامات الميكـــروبية عما تحصل عليه من دراسات البيئات الطبيعية التى تحتوى على أنواع عديدة ذات جهـــد هدمى غير متشابه . ولو أن التعميم المشتق من الدراسات على الكائنات الدقيقة المنفـــردة تعانى من حقيقة أنها قد لا تستخدم فى البيئة التى لا يوجد فيها النوع أو الأنواع المختبـــرة وحيث المجموع مع المدى المختلف للوسائط يفترض سيادتها فى عملية انهيار حـــيوى خاصـــة الكائنات الفردية لها خصائص فسيولوجية وتمثيل هدمى وهذه الخاصية الهدمـــية قـــد لا تـــرتبط بالمقاومـــة الفعلية للكيميائيات ضد الانهيار الحيوى . بسبب أن السلالات والأنواع والأجناس الميكروبية لها إنزيمات ذات تخصصية غير متشابهة للوسيط ومن المحتمل فى أن تكون مختلفة فى نفاذية الخلايا يكون من الصعوبة بمكان وضع تعميم كما فى الكيمياء والتى فيها يكون معروف دور التركيب على النشاط الكيميائى . فى الوقت الحالـــى يمكـــن الـــتعقل وفرضـــية أن الحساسية للانهيار الحيوى ما هى إلا إسهام لقسم الكيميائـــيات فـــى نظام بيئى خاص مع متغيرات بيئية ذات اهتمام خاص بما فيها حالة أو وضع الأكسجين وكذلك الجهد البيوكيميائى للمجتمع الموجود وليس النوع المنفرد فقط وكل هذا فى حاجة للتقييم .

الصـــعوبة فـــى وضـــع وعمـــل تعميمـــيات تأكدت على وجه الخصوص فيما بين الكيميائـــيات ذات الثبات العالى وبعد فترة أقلمة طويلة تختفى فجأة . فى هذه الحالات فإنه من المحتمل لا يوجد كائن يستطيع من البداية أن ينمو بسرعة على المركب . هذا ولو أنه بعد بعض الوقت يصبح الكائن النادر الوجود سائداً أو تحدث تغيرات وراثية فى واحد من الأنـــواع الأصـــلية مـــن تلـــك التى تستطيع عمل تمثيل للمركب الكيميائى . وبذلك تقوم المجاميع التى نمت حديثاً فى العمل على مدى واسع من الكيميائيات والتى ظهرت ثابتة فى الاختبارات فى البيئة الأصلية .

أسباب الثبات Reasons for persistence

لقد ظهرت الحياة على الأرض منذ مئات الملايين من السنين كما أن الكيمياء الحيوية للكائنات الحية نشأت بطرق محدودة العدد . مقارنات الحفريات القديمة مع الكائنات الحديثة تشـير إلـى أن كيمـياء الخلايـا لم تتغير بشكل خطير مما أدى إلى الاقتراح بأن بعض التفاعلات التى لا حصر لها فقط وهى فى الغالب جزئيات عضوية ثبت ضرورة اشتراكها فـى عملـية التمثيل . النواتج من عمليات التمثيل البنائى أو ربما الهدمى تكون قليلة فى العـدد. العديد من التفاعلات الكيميائية تعتبر غريبة على الكائنات الدقيقة والراقية . جميع تفـاعلات التمثيل الهدمى التى تميز الخلايا الحية تتوقف على الأساسيات الكيميائية ولكن وبسـبب الـتفاعلات القليلة التى يمكن أن تساعد أو تحفز بواسطة الإنزيمات التى تظهر خـلال عملـية الكيمياء الحيوية وكذلك الإنزيمات المعقدة جداً كعوامل مساعدة والكائنات الدقـيقة كقرينات متكاملة للمواد المساعدة ومن ثم فإن التفاعلات التى تؤثر عليها الكائنات الدقـيقة قـد لا تكون مثل ما هو متوقع بناء على الأساسيات الكيميائية التى وضعت لنفس الجزئيات العضوية والتى يحدث فيها تغير بواسطة الوسائل غير الحيوية .

إذا أخذ فى الاعتبار القليل من مسارات التمثيل الهدمى التى تميز الخلايا الميكروبية لا يكـون مستغربا أن المركب الكيميائى العضوى الذى لا ينتج من التخليق الحيوى والذى يسمى أحيانا المركب الغريب Xenobiotic سوف ينهار إلى درجة محسوسة فقط إذا كان الإنـزيم أو النظام الإنزيمى الموجود قادراً على تحفيز تحوله إلى منتج يعتبر مادة وسيطة أو وسيط لواحدة من هذه المسارات (على العكس فإن المركب الكيميائى قد يتحور بدرجة بسـيطة كمـا هـو الحـال مع التمثيل المرافق ولكن واحد أو قليل من الإنزيمات القليلة المشـتركة تحـول الوسيط إلى منتج به العديد من ملامح الجزىء الأصلى) . كلما كبر الاخـتلاف فـى تـركيب المـادة الغريبة عن مكونات الكائنات الحية أو كلما قل المكون الاحلالـى فـى المـادة الحية كلما قل حدوث الانهيار الحيوى المكثف أو حدث بطء فى التحول.

بالإضـافة إلـى ذلك فإنه إذا كانت جميع الكائنات الدقيقة قادرة على تمثيل المركب الكيميائـى بواسطة واحد أو قليل من مسارات التمثيل المتشابهة فإن تحوير الجزىء لجعله مخـتلفا لحد ما عن المواد الوسيطة أو الوسائط الخاصة بهذه المسارات قد تمنع أو تبطىء أو تؤثـر بداية الانهيار الحيوى . إذا كان الجزىء المحور أو المتغير سوف يحور إنزيمياً لإنـتاج الوسيط الطبيعى فإن الانهيار يحدث ويتقدم ولو أن العملية قد تكون بطيئة إذا كان الكائن الذى يحول المادة الغريبة لمادة وسطية طبيعية ينمو ببطء عندما يكون هذا الجزىء مصدر للكربون . هذا ولو أن الانهيار الحيوى يتأكد فقط بعد فترة طويلة إذا :

أ – الكـــائن الدقـــيق الذى يستطيع تحويل المادة الغريبة موجودا فى البداية بكثافات خلـــوية منخفضة كما يجب أن يتضاعف قبل أن يحدث ويكشف عن فقد كبير فى المركب الأصلى .

ب– الطفرة يجب أن تظهر .

ج– الكائن الذى يهدم المركب الكيميائى يقوم بهذا العمل بواسطة تجاهل التغير الذى يجعـــل المنتج الطبيعى فى المادة الغريبة التى تعمل على جزء من الجزىء ولا تتأثر بهذا التغير .

المركبات العضوية التى تحدث لها معدنة قد تقاوم جزئيا أو كليا حدوث المعدنة عن طريق إضافة مكون احلالى منفرد . هذه المكونات الاحلالية قد يطلق عليها " مركز المواد الغـــريبة Xenophores " وهذه هى الاحلالات غير الشائعة فسيولوجيا أو تلك بالأساس غير فسيولوجة . لذلك فإنه بسبب إضافة واحد من الاحلالات SO_2H , NO_2 , CL , CN , Br أو CF_3 إلى جزئيات عضوية بسيطة أو أحماض دهنية أو غيرها من الوسائط التى يســـهل استخدامها تزيد من درجة المقاومة بشكل كبير ومن ثم تعتبر مراكز المواد الغريبة Xenophores . هـــذه المكـــونات الاحلالية منفرة لمعظم الكائنات ومن ثم فإن إزالتها لا تتأثـــر بواسطة العديد من الأنواع أو وجودها يحجب توظيف المسارات الشائعة الأخرى . أحـــيانا تعمل الاحلالات NH_2 , CH_3 , OH , OCH_3 تعمل كمراكز Xenophores . فـــى الغالب فإن انهيار المركبات العضوية ينشط بواسطة وجود COOH , OH أو الأميد أو الإستر أو مجموعة الانهدريد .

فـــى مســـميات أخرى تطابق المكون الاحلالى الذى يضاف مع الجزىء يؤثر على انهـــياره الحـــيوى أو علـــى الأقل معدنته . لقد تأكد ذلك بواسطة المخرجات المدونة فى الجـــدول (٦–١) لمجمـــوعة مـــن المركبات . المقاومة المرتبطة بوجود الهالوجينات و NO_2 منتشرة بشكل عريض ولكن القليل من المركبات التى تحتوى على مجاميع CN أو CF_3 هـــى التـــى اختبرت . تأثير المكون الاحلالى يتفاوت تبعا لتركيب بقية الجزىء وقد تأكـــد ذلك من أن بعض المركبات التى فيها NO2 (مثل ٤– نيتروفينول) و SO_3H (مثل بعض المواد النشطة سطحيا) ومجاميع CN تهدم بسرعة .

جــدول (٦-١) : المكــونات الاحلالية التى يؤدى إضافتها إلى تبطىء الانهيار الحيوى الهوائى المكثف للمركبات العضوية

Test chemical	Subsituent slowing degradarion[a]	Test environment	Reference
Aniline	3-Br, 3-CH_3, 3-NO_2, 3-CN, 3-OCH_3	Water	Paris and Wolfe (1987)
Aniline	4 – Cl	Soil	Suss et al., (1978)
Benzene	NO_2, SO_3H[b]	Soil suspension	Alexander and Lustigman (1966)
Benzoic acid	2-, 3- , or 4- NO_2, 2- , 3- , or 4-Cl	Wastewater	Haller (1978)
Cyanuric acid	NH_2	Soil	Hauck and Stephenson (1964)
Diphenylmethane	3- CF_3	Water	Saeger and Thompson (1980)
IPC	3 – Cl	Soil	Clark and Wnight (1970)
Phenylacetic acid	4-NIO_2, 4- Cl	Soil suspension	Subba – Rao and Alexander (1977)
Pyridine	2-, 3- , or 4- NH_2	Soil suspension	Sims and Somers (1986)
Pyridine	2-Cl ; 3- , or 4- OH	Soil suspension	Naik et al. (1972)
Valeric acid	3- CH_3	Soil suspension	Hammond and Alexander (1972)

[a]The number designates the position of the subsituent .

[b]Compared to phenol.

وجــود العديــد مــن المراكــز المؤثرة على الجزىء تجعله أقل ميلاً للمادة الغريبة Xenobiotic والتـــى تتحول إلى مواد وسطية فى مسارات التمثيل أو تؤدى إلى معدلات بطيئة فى التحول ومن ثم تكون أكثر مقاومة للانهيار الحيوى . تقليديا فإن إضافة مركزين احلاليين سواء كانت متطابقة أو مختلفة إلى جزىء قابل للانهيار الحيوى تجعلها أقل ميلا للانهـيار السريع أو تؤدى إلى أقلمة طويلة الوقت قبل أن يتطور حجم كافى من المجموع وتسبب انهيار سريع . إضافة مركز ثالث سواء كان مشابه أو مختلف تجعل الجزىء أكثر مقاومـــة أو تؤدى إلى الحاجة أو يظهر الحاجة لفترة أقلمة أطول للانهيار الحيوى . بعض الأمثلة التقليدية التى فيها تم إضافة المكونات الإحلالية CH_3 , OH , NO_2 , NH_2 , CL موضـــح فى الجدول (٦-٢) . العمود الثالث يوضح ما إذا كان الجزىء يحدث له إحلال احـــادى أو ثنائـــى أو ثلاثى بالمركز أو موضع الإحلال على الوسيط سهل الانهيار . هذا التأثيـــر الإعاقـــى بواســـطة زيادة عدد الاحلالات قد لا يحدث تحت الظروف اللا هوائية وعلـــى الأقل ليس مع الكلوروفينولات وكذلك أحماض الكلوروفينوكسى Suflita et al., (1984) .

جدول (٦-٢) : تأثير المراكز الإحلالية العديدة على الانهيار الحيوى الهوائى المكثف للمركبات العضوية

Test chemical	Substi-tuent	Degradation rate	Test ennironment	Reference
Acetic acid	CI	Mono > di > tri	Soil	Kaufman (1966)
Aniline	NH_2	4- > 3,4 -	Soil	Suss et al., (1978)
Benzoic acid	CI	Mono > 2,4 -	Sewage	DiGeronimo et al.,(1979)
Benzoic acid	NO_2	3-, 4- > 3,5-	Sewage	Hallas and Alexander (1983)
Cyanuric acid	NH^a_2	Mono > di > tri	Soil	Hauck and Stephenson (1964)
Diphenylmethane	OH	4- > 4,4b-	Soil suspension	Subba – Rao and Alexander (1977)
Fatty acid	CI	Mono > di	Sewage	Dias and Alexander (1971)
Fatty acid	CH_3	Mono > di	Soil suspension	Hanmond and Alexander (1972)
IPC	Clb	4- > 2,4 - > 2,4,5-	Soil	Kaufman (1966)
Phenoxyacetic acid	CI	2,4 - > 2,4,5-	Soil	Burger et al. (1962)
Propionic acid	CI	2- > 2,2- > 2,3,3-	Soil	Kaufman (1966)
Pyridine	OH	Mono > di	Soil suspension	Sims and Sommers (1986)

[a]NH2 replaces the OH of cyanuric acid .
[b]CI on the ring .

موضـــع المركز الاحلالى على الجزىء ذات تأثير كبير على الانهيار . عند بعض المواضـــع يحـــدث تأثيـــر قليل وفى الأخرى قد تخفض بشكل كبير من معدل الاستغلال الميكروبـــى . بســـبب أن البيـــئات المختلفة تحتوى على مجاميع من الكائنات الدقيقة غير متشابهة فإن التأثير على الانهيار الحيوى لموضع المكون الاحلالى قد لا تكون هى نفسها فـــى جميع المواضع . هذا موضح فى البيانات الموجودة فى الجدول (٦-٣) . والى تأكد مـــنها أن المكـــون الإحلالـــى فـــى موضع واحد والذى قد يحفز الانهيار فى أحد البيئات وخفضـــها فى البيئة الأخرى . بالإضافة إلى ذلك فإن مركز واحد فى موضع معين على الجـــزىء قـــد يكون له تأثير مختلف عن الآخر فى نفس الموضع . لذلك فإن التعميم عن تأثيـــر موضع المكونات الإحلالية لا يبدو أنه ينطبق على جميع البيئات . لذلك فإن التأثير يعـــتمد على خصائص المجاميع الخاصة والتى أدت إلى الاقتراح من مخرجات الدراسات بـــأن بعض البكتريا يسهل عليها هدم الداى والتراى والتترا والبنتاكلور وفينولات وقد وجد كـــذلك أن مجاميع الكائنات الدقيقة فى معظم البيئات لا تعمل بسهولة على الفينولات عديدة

الكلـــور . لـــذلك فإنه إذا كانت الظروف تلائم تطور المجموع الذى يتصرف بشكل غير تقلـــيدى كما يحدث من الإضافات المتبعة لمركبات خاصة والمجاميع فى هذه البيئة سوف تعمـــل علـــى هدم المركبات الإحلالية عند معدلات نسبية مختلفة عما هو الحال مع بعض البيئات الأخرى التى فيها نوع المجموع لا يكون ملائما .

جدول (٦-٣) : تأثير موضع المكون الاحلالى على الانهيار الحيوى

Compound	Added substituent	Effect of subsituent position on biodegradation: Rapid	Slow	Environment	Reference
Phenol	Cl	Not meta	Meta	Soil suspension	Alexander and Aleem (1961)
	Cl	Not meta	Meta	Soil	Baker and Mayfueld (1980)
	Cl	2- , 3-	4-	Wastewater	Haller (1978)
	Cl	2-	4-	Soil	Boyd et al. (1983)
	Cl	2-	4-	Sludge	Mikesell and Boyd (1985)
Benzoic acid	Cl	3-	2-,4-	Wastewater	Haller (1978)
	Cl	3,4-	2,4-	Sewage	DiGeronimo et al. (1979)
Aliphatic acid	Halogen	ω -	α -, β-	Sewage	Dias and Aexander (1971)
Phenol	CH3	2-	4-	Soil	Boyd et al. (1983)
	CH3	4-	3- , 2-	Soil	Smolenski and Sufita (1987)
Phenoxyalkanoic acid	Cl	4-	3-	Soil	Burger et al. (1962)
	Cl	4-	2-	Soil	Audus (1960)
Aliphatic acid	Phenoxy	ω -	α -	Soil	Burger et al. (1962)
Benzamide	Cl	3,6-	2,6-	Soil	Fournier (1974)
Diphenylmethane	Cl	2,4-	2,5-	Sludge	Saeger and Thompson (1980)

لقـــد تأكـــدت أدلة مبكرة وبشكل درامى وعلى نطاق واسع عن تأثير التركيب على الانهـــيار الحـــيوى عـــندما بـــدأ استخدام المنظفات المخلقة على نطاق واسع . البحيرات والأنهار التى تم صرف مياه الغسيل فيها أظهرت فشل واضح للكائنات الدقيقة : لأنها تمت تغطيـــتها بالـــرغاوى . السبب تمثل فى هذه المواد النشطة سطحيا المبكرة فى تجهيزات

المنظفات لم تهدم بسرعة . لقد تعالت صيحات وصراخ العامة يطالبون رجالات الصناعة بالبحث في أسباب ثبات هذه الكيميائيات وقد وجد الباحثون فى الصناعة وبسرعة أن التفرع العديد للميثيل على شق الألكيل للمادة ذات النشاط السطحى تخلق عقبات وصعوبات لمجاميع الكائنات التى تقوم بالمعدنة .

هذه المنظفات المبكرة كانت تحتوى على الكيل بنزين سلفونات (ABS's) كمكونات المركب ذات النشاط السطحى (الشكل ٦-١) . لقد كانتا السلفونات عند مواضع مختلفة على حلقة البنزين ولكن جزء الألكيل كان يحتوى بشكل متباين على العديد من أنواع الميثل . هذا العدد الكبير من مجاميع الميثيل على شق الألكيل كان مسئولاً عن دوام ثبات المواد ذات النشاط السطحى فى المياه السطحية وفى منشآت معالجة القمامة . مجموعة ميثيل فردية فى العادة لها تأثير قليل أو غير ملحوظ بين الكيميائيات العديدة المستخدمة التى فيها سلاسل الكيل ذات أطوال مختلفة ولكن العديد من فروع المثيل على جزء الألكيل تجعل الجزىء أقل ميلاً للانهيار الحيوى . بالإضافة إلى ذلك إذا كانت مواد ABS's ذات مجموعة مثيل على ذرة الكربون قبل الأخيرة مما يجعلها فى هيكل الكربون الرباعى (الشكل ٦-١) يظهر المركب مقاومة واضحة . فى مواجهة الضغط العريض من العامة وضغط وتأثير جهات التشريع الحكومية سرعان ما وجد رجالات صناعة الصابون والمنظفات التراكيب المقاومة وليس هذا فقط بل قاموا بتقديم البدائل من الاحلالات . هذه البدائل سهلة الانهيار لا تملك شقوق الكيل مع تفرعات عديدة من الميثيل ولكنها كانت خطية كما فى $[RCH_2CH_2(CH_3)CH_2CH_3]$ ولا تحتوى ذرات الكربون الرباعية والتى كانت متهمة فى إحداث هذا العيب (Swishur , Huddleston and Alred , 1967 (1967) .

شكل (٦-١) : ABS , ABS مع الكربون الرباعى

تفرع الميثيل يرتبط كذلك مع ثبات الايدركربونات الأليفاتية والأحماض الأليفاتية والكحولات وغيرها من الكيميائيات . من بين الالكانات وهى تعتبر المكونات الكبرى للزيت فإن الجزئيات غير المتفرعة التى تدخل التربة والمياه فى العادة تتحطم بسهولة أكثر عن الالكانات التى فيها العديد من تفرعات الميثيل على السلسلة من بين الايدركربونات

الأكثــر مقاومة مركب الفيتان عالية التفرع والثبات (Bossert and Bartha , 1989 , Jobson et al., 1974 , Kator , 1979) .

$$\begin{array}{cccc} CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ | & | & | & | \end{array}$$
$$CH_3CH\ (CH_2)_3CH\ (CH_2)_3CH\ (CH_2)_3CHCH_3 \quad \text{Pristane}$$

$$\begin{array}{cccc} CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ | & | & | & | \end{array}$$
$$CH_3CH\ (CH_2)_3CH\ (CH_2)_3CH\ (CH_2)_3CHCH_2CH_3 \quad \text{Phytane}$$

علـــى نفس الموال فإن أحماض المونووالدايكربوكسيليك بدون تفرعات المثيل تنهار بسرعة بواسطة الكائنات الدقيقة فى التربة . هذه الجزئيات لها التراكيب الآتية :

$$CH_3\ (CH_2)_nCOOOH$$

$$HOOC\ (CH_2)_nCOOH$$

هــذا ولــو أنه إذا تم استبدال ذرتى الايدروجين على واحدة من كربون الميثلين باثنين من مجامــيع المثــيل فإنهــا تغطـــى كربون رباعى ويحدث تأخير أو حجب واضح للمعدنة (Hammond and Alexander ,1972) فى هذا المنال فإن الكحولات الاليفاتية الخطية المستقيمة ذات التراكيب تتحكم بسرعة بفعل الميكروبات ولكن الكحولات التى فيها ذرات كربون رباعية تهاجم ببطء (Dias and Alexander , 1971) .

$$CH_3\ (CH_2)_nCH_2OH$$

ســبب تأثيــر التــركيب علـــى الانهيار الحيوى تم حسمه ومعرفته . الالكانات أو المــركبات مــثل ABS's ذات سلاسل الجانبية المحتوية على الألكيل تمثل عادة لإعطاء أحماض الكربوكسيليك المقابلة .

$$R(CH_2)_nCH_2CH_2CH_3 \rightarrow R(CH_2)_nCH_2CH_2CH_2OH \rightarrow$$
$$(CH_2)_nCH_2CHO \rightarrow R(CH_2)_nCH_2COOH$$

الكحــولات عبارة عن مواد وسيطة فى هذا التتابع والكحولات الأولية ذات السلاسل المســتقيمة (الخطية) [$R(CH_2)_n - CH_2CH\ x\ H_2OH$] فى الطبيعة يبدو أنها تمثل نفــس التتابع . حمض الكربوكسيليك [R(CH2)nCH2CH2COOH3] ينهار فى تتابع يعــرف الأكسدة – بيتا . هذا التتابع مشهور التسمية بسبب أن ذرة الكربون بيتا β تتأكسد كمــا فى الشكل (٦-٢) . حمض الكربوكسيليك الجديد الناتج يكون فيه ذرتى كربون أقل

مــن الحمــض الاول ويعــود للتمثــيل فى نفس النظام لإعطاء CH3COOH وحمض الكربوكســيليك الــثالث الــذى فيه ذرتى كربون أقل عن الحمض السابق له . تتكرر هذه العملــية حتــى يــتحول الجزىء إلى أحماض كربوكسيلية بسيطة والتى يسهل أكسدتها . التفاعل داخل الخلية فى الحقيقة يتضمن المرافق الإنزيمى (A) ولكن المرافق الإنزيمى - الأحماض المعقد لم توجد خارج الخلية .

$$R(CH_3)_nCH_2CH_2COOH \rightarrow R(CH_2)_nCH=CHCOOH$$

$$\downarrow$$

$$R(CH_2)_nC(=O)CH_2COOH \leftarrow R(CH_2)_nCH(OH)CH_2COOH$$

$$\downarrow$$

$$R(CH_2)_nCOOH + CH_3COOH$$

شكل (٦-٢) : المركبات التى تتكون فى الأكسدة بيتا

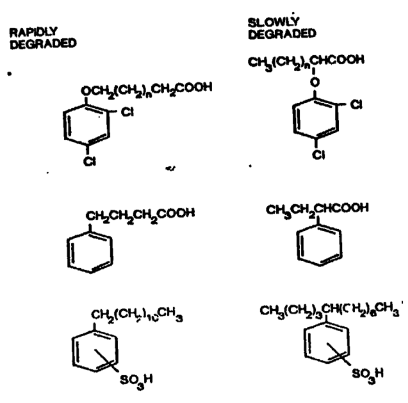
يجــدر أن نأخذ فى الاعتبار ذرات الكربون ألفا وبيتا (α , β) فى هذا التتابع . فى مســار الــتحول فإنهــا تحمل H , OH أو D ولكنها لا تحمل تفرعات المثيل . التحول الإنزيمى لا يتقدم إذا كانت مجموعة المثيل موجودة . هذه ولو أن مجاميع الميثيل الفردية يمكــن أن تزال إنزيمياً . إذا كانت توجد مجموعتى مثيل على أى من ذرات الكربون فإن أرجحــية إزالــتها تكون قليلة . هذه الإعاقة للأكسدة بيتا تفعل إذا كانت ذرة الكربون التى تحــتوى على مجموعتى مثيل (الكربون الرباعية) بالقرب من نهاية السلسلة سوء كانت COOH موجــودة أو إذا كانــت COOH سوف تتكون من CH3 أو CH2OH . ذرة الكربون الرباعية لا تحقق الإعاقة بداية إذا كانت على بعد أو مسافة ما من نهاية السلسلة . تحــت هذه الظروف فإن السلسلة تقصر وحتى يؤدى القصر إلى جعل COOH قريبة من ذرة الكــربون الــرباعية وعــند هــذه النقطة يصعب حدوث انهيار لاحق . هذه السلسلة القصيرة تحمل ذرة الكربون الرباعية تظل ثابتة (الشكل ٦-٣) . مع الوقت ولو أن هذه المــركبات قــد تــتحطم وربما يكون ذلك بسبب نمو الكائنات الدقيقة التى تملك ميكانيكية مخــتلفة لهــدم هــذه المركبات أو بواسطة أكسدة مجاميع الميثيل المرتبطة بذرة الكربون الرباعية .

$$CH_3C(CH_3)_2(CH_2)_nCH_3 \longrightarrow CH_3C(CH_3)_2(CH_2)_nCOOH \longrightarrow CH_3C(CH_3)_2COOH$$

شـــكل (٦-٣) : تحول دايمثيل الكانات وأحماض دايمثيل الكانويك إلى تراى مثيل أستيك أسيد (مرادف Pivalic acid)

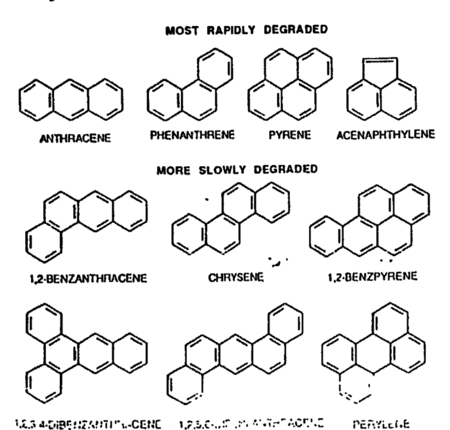
مـــن التأثيـــرات الأخرى للتركيب علي الانهيار الحيوى ما تأكد بين الجزئيات التى تحـــتوى شقوق عطرية والالكيل أو الأحماض الأليفاتية . هذا التأثير يرتبط بالمكان الذى ترتبط به جزء الالكيل أو الحمض الأليفاتى على حلقة البنزين . لذلك فإنه من بين مبيدات الحشائش من مجموعة فينوكسى الذى فيها لا يتأخر الانهيار الحيوى بسبب وجود الكلورين فى الوضع ميتا على الحلقة ويكون فقد السمية وفقد الجزىء الأصلى سريعاً إذا كان جزء الفينوكسى مرتبط بالأخير (الوضع – W) وليس α كربون الحامض الأليفاتى (Burger et al., 1962) الشكل (٦-٤) . على نفس المنوال فإن حامض ٤- فينيل بيوتيريك يسهل هدمـــه بواســـطة الكائنات الدقيقة فى القمامة ولكن حامض ٢- فينل بيوتيريك يقاوم الهدم (الشـــكل ٦-٤) . لقـــد تأكـــدت العلاقة مع مركبات ABS's التى لا يوجد فيها مجاميع متفـــرعة للميثـــيل وهذه هى المشابهات مع الفينيل المرتبطة بالقرب من شق الألكيل وهى تـــتحطم بســـرعة عمـــا هـــو الحال فى حالة ما إذا كان الارتباط مع الجزء المركزى من السلســـلة . هذه الملاحظات تتوافق مع رؤية أن شق الفينيل أو الفينوكسى يحجب ويعطى الأكسدة بيتا كما أن الإعاقة بالقرب من مجموعة الكربوكسيل أو نهاية السلسلة تجعلها أكثر ميلا لحجب هذا المسار . ولو أن نقطة ارتباط شق الألكيل مع الحلقة العطرية قد لا يكون لها تأثير فى بعض الأحيان (Larson , 1990) .

لقـــد تأكـــد بشكل واضح التأثير على الانهيار الحيوى لمركبات PAH's فى التربة . الانثـــراثين والفينانثرين والأسيتا فثيلن تحتوى على ثلاثة حلقات (وكذلك البيرين وجزىء التتراسيكليك) وكذلك تهدم بمعدلات معقولة عندما يوجد الأكسجين (الشكل ٦-٥) . على العكس فإنه فى مسطح الرمل المحروث يختفى الفينانثرين فى ٢٥٦ يوماً إلا أن الأنثراثين والبيرين يظلا موجودين (Wilcox et al., 1996) . كقاعدة عامة فإن مركبات PAH's ذات الأربعة أو الخمسة حلقات ذات ثبات عالى .



شكل (٦-٤) : تأثير نقطة الربط للحلقة العطرية على الالكان أو الموضع الأليفاتى على الانهيار

تعميم العلاقة بين التركيب – الانهيار الحيوى والتى يطلق عليها أحيانا SBR's فى البيئات الهوائية لا يبدو أنه قابل للتطبيق على البيئات اللا هوائية . كمثال فإن المخرجات بأن المركب ٣- كلوروبنزوات ينهار ولا يحدث ذلك مع ٢- أو ٤- كلوروبنزوات وأن المركب ٥,٤,٢ – ترايكلوروبنزوات يمثل ولا يحدث ذلك مع المونو والدايكلوروبنزوات (De Weerd et al., 1986) وهى غير مشابهة كلية للنظم التى تحدث فى المواطن الهوائية . لقد لوحظت اختلافات مشابهة فى العلاقات بين التركيب والانهيار الحيوى خلال تمثيل الفينولات والبنزوات والفينوكسى الكاوينات فى الحمأة اللا هوائية من مخلفات البلديات (Buisson et al, 1986) وفى الرواسب اللا هوائية (Genthner et al., 1989) .



شكل (٦-٥) : المعدلات النسبية للانهيار الحيوى للأيدركربونات عديدة العطرية فى التربة (Bossert and Bartha , 1986)

هناك خصائص تركيبية أخرى ترتبط مع بطء المعدنة كقاعدة فإن قلة المعرفة عن قسم منفرد من الكيميائيات محدودة فى العدد مما يجعل التعميم فى منتهى الخطورة . ولو أنه قد أجريت دراسات عديدة فى المزارع النقية ولكن ليس واضحاً أى البيانات تصلح للتعميم للمجتمعات الميكروبية وأيها تعكس خصوصية أو حساسية نوع خاص من تلك التى تختبر . إذا أخذنا فى الاعتبار كمثال مجموعة من الكيميائيات المتناظرة أو المتماثلة (يرمز لها A , B , C , D , E , F) والتى تختلف قليلاً من مركب لآخر ويفترض أن الأربعة أنواع التى توجد فى الطبيعة مع اختلافات متباينة فى قدرتها على استخدام مجموعة الكيميائيات المتناظرة كمصادر للكربون والطاقة للنمو بناء على عدم تشابه القدرات لاستخدام هذه المغذيات الفعالة فإن البيئات التى تحتوى واحد أو أكثر من هذه الأنواع لابد وأن تظهر نظم مختلفة للانهيار عند تقييم تأثير التركيب الكيميائى على مصير ومآل المركب الكيميائى . بعض من هذه الإمكانيات موضحة فى الجدول (٦-٤) حيث النوع الأول يمثل A فقط للنمو أما الثانى يستخدم A , B أو C والثالث ينمو على A أو D أما الرابع يستخدم D,C أو E كمغذيات للنمو . مخرجات هذه الأنشطة فى الطبيعة موضحة فى التذييل تحت الجدول (٦-٤) .

جدول (٦-٤) : الانهيار لسلاسل متناظرة من المركبات التى تعضد نمو الأنواع المختلفة

Species	Growth rate of species	Occurrence of species	Homoilogous compound supporting growth					
			A	B	C*	D	E	F
1	Rapid	Widerptead	+	-	-	-	-	-
2	Rapid	Rare	+	+	+	-	-	-
3	Slow	Widespread	+	-	-	+	-	-
4	Slow	Rare	-	-	+	+	+	-

*A, always degraded rapidly; B, degraded rapidly but only in some environments; C, degraded rapidly slowly , or not at all; D, always degraded slowly ; E, degraded slowly but only in some environments , F, not degraded .

تعميم تأثير التركيب على الانهيار الحيوى فى الغالب لا تستخدم مع تتبع النمو لمجموع منفرد قادر على تحطيم المشابه الأقل استعدادا للهدم أو فرد سلاسل المركبات المتناظرة . النشاط حينئذ يمثل القدرة التمثيلية للكائن نادر الوجود وطيف الوسائط التى تعمل بواسطة هذا المجموع والتى تختلف عن المجتمع الميكروبى الأصلى . هذا يتأكد من مخرجات أنه بمجرد أن حزمة العينات من القمامة تصبح متأقلمة للبنتاكلور وفينول فإن المجاميع التى تتضاعف خلال فترة الأقلمة تكون قادرة على تمثيل التراى والتتراكلوروفينولات وفى الطبيعة أو فى البيئة التى لا توجد فيها الأقلمة تصبح عالية الثبات .

التنبؤ بحدوث الانهيار الحيوى Predicting biodegradability

مع معرفة الحزمة الضخمة من الكيميائيات العضوية التى لها تأثيرات واهتمامات كبيرة من النواحى الايكولوجية والصحة العامة أجريت محاولات لوضع تصور عن أسباب تأثيرات التركيب على الانهيار . هذا الاستعراض والقصور مطلوب اوضع تصور عن إمكانية التنبؤ بمقدرة وما يحدث للكيميائيات السابقة التى لم تختبر . هذه القدرة على التنبؤ هامة جداً فى :

أ – فى الصناعة حيث أن الكيميائيات قد تخلق ليس كى تحقق الغرض الخاص الذى استهدفته الصناعة ولكن كى يكون دوامة فى البيئة قصير نسبيا .

ب– للوكالات التشريعية الحكومية التي يجب أن تقرر ما إذا كان المركب الجديد ثابتا أم لا قبل أن يقدم ويسوق تجاريا . حاجة الوكالات التشريعية لقدرات تنبؤ واضحة من منطق حقيقة أن أقل من ١% من أكثر من ٢٠٠ مركب جديد ترسل إلى وكالة حماية البيئة الأمريكية كل سنة للاستعراض التشريعى تحتوى على البيانات عن الانهيار الحيوى .

بالنسبة للمنتجات التجارية الجديدة التى ستستخدم فى البيئات الطبيعية سواء بقصد أو بتعمد وبدون قصد فإن هذه المعلوماتية هامة لتقويم التعرض المؤثر .

مـن أحـد الاقترابات للتنبؤ بالانهيار الحيوى مايجري بناء على مواصفات الجزىء التـى تشهد تشابه المركب الكيميائى تحت الاختبار مع الوسائط والمواد الوسيطة المعروفة فـى مسـارات التمثـيل . الكيميائـيات التـى لا تختلف لحد ملحوظ أو التى فيها مركز Xenophore منفرد يفترض أنها تنهار بسرعة معقولة . المركبات التى تختلف لحد كبير تكـون أكثـر ثـباتا ويفترض أن ذلك بسبب أنها تتحول إلى المواد الوسيطة ببطء بسبب الحاجـة لإنـزيمات عديـدة (توجد فقط فى أنواع نادرة) لتحويل الجزئيات المخلقة إلى منـتجات طبيعية . هذا الاقتراب بيوكيميائى بسبب أنه يعتمد على المقارنات مع الخواص البيوكيميائية السابقة .

علـى العكـس مـع استخدام الأساسيات البيوكيميائية أو المناظرات للتنبؤ بالانهيار الحـيوى فـإن الاقتـرابات الأخـرى تعتمد على الصفات الطبيعية والكيميائية للمركبات وملامحها التركيبية ومواصفات الجزئيات أو أجزاء التركيب . إذا ثبت أن هذه الاقترابات ذات فائـدة فإن هذه الخصائص أو الملامح التركيبية يجب أن ترتبط مع البيانات الموجودة عن الانهيار الحيوى . معدلات أو القابلية للانهيار الحيوى وهى قد تفيد فى التنبؤ بمعدلات اختفاء المركبات التى لم تختبر بعد .

من بين الخصائص التى اقترح استخدامها فى التنبؤ بالانهيار الحيوى هى الذوبان فى المـاء ، الكثافة ، لوغاريتم Log kow أو بعض صفات الكره للماء ، نقطة الانصهار ، نقطـة الغلـيان ، الـوزن الجزئـى والحجـم الجزئى . فى الدراسات الحديثة فإن بعض المواصـفات التى استخدمت قطر رابطة فاندرفالس للاحلالات الفردية . وحجم فاندرفالس للجزىء الأصلى الصحيح وثابت سجما هاميت ، ثابت التأين (PKa) والعزم ثنائى القطب طاقـة المـدارات الجزيئية الأعلى والأوطى والثوابت الالكترونية والكره للماء للمكونات الاحلالـية وكـذلك فقـد الموقـع الفائـق الحب للالكترونات وطول المكونات الاحلالية الأستيريمولية (Dearden and Cronin , 1996) .

لقـد تـم تصميم هذه الاقترابات للتنبؤ بالانهيار على الأقل نوعياً بناء على الصفات الكيميائـية التـى يمكـن تقديـرها تجريبياً أو من اعتبارات تركيب المركب . كمثال فإن معدلات الانهيار الحيوى لبعض المركبات ترتبط مع ثوابت المعدل للتحلل القلوى لها ولكن الانهـيار الحـيوى لمركبات ن – مثيل أريل كاربامات لا ترتبط بحساسيتها للتحلل المائى الـلا حـيوى وحتـى لـو كانـت خطوة التمثيل الابتدائى هى التحلل المائى للكاربامات (Pussemier et al., 1989) . معـدلات الانهيار الحيوى اللا هوائى للمركبات العضوية الهالوجينـية فى الرواسب ترتبط مع شدة رابطة الكربون – الهالوجينية التى تتكسر . هذا الحدث لا يثير الاستغراب لأن هذه هى الرابطة التى تتكسر فى الخطوة المحددة للمعدل فى

الـتحول الميكروبى . فى حالة مركبات PAH's فى مسطحات الرمال فإن الوفرة النسبية للعديـد مـن المـركبات عديدة الحلقات بعد ٢٥٦ يوما من الانهيار الحيوى كانت ترتبط بـالأوزان الجزيئية لها والحجوم الجزيئية (Wilcox et al., 1996) . لقد استخدم كذلك اقتراب إسهام المجموعة والتى تعنى تقسيم الجزىء إلى مجاميع وظيفية أو شرائح جزيئية والمعايير الالكترونية والاستراتية للجزىء (Denger et al., 1991) .

التنـبؤ بالانهـيار الحـيوى يبنـى كذلك على الطوبوغرافية الجزيئية والتى تتناول الخصـائص التـركيبية للجـزئيات مـثل الأشـكال والحجوم لها ووجود التفرع وأنواع الارتباطات ذرة – ذرة . من النواحى الخاصة التى تثير الاهتمام فى طوبوغرافية الجزىء هـو الارتـباط الجزيئية . هذه الارتباطات الجزيئية يمكن تفسيرها . من التركيب البنائى للمـركب الكيميائـى ويبدو أن استخدامها أظهر تشجيعا لبعض أقسام المركبات . يبدو أن معـدلات الانهيار ترتبط كذلك مع أقطار روابط فاندرفالس (هذه صفة خاصة بالمكونات الإحلالية للمركب) للفينولات مع مكونات إحلالية عديدة فى الوضع بارا (Peris et al., 1982 , 1983) والأنيلينات مع المكونات الاحلالية العديدة فى الوضع ميتا (Paris and Wolfe , 1987) . معـدل الانهـيار للقلـيل من الكيميائيات يرتبط كذلك بثابت مكون الإحلال لها ميت .

In face of the enormous number and variety of organic molecules that have yet to be tested , it must be admitted that predicting biodegradability among classes for which there are few precedents remains difficult . Nevertheless , models have been devised that have good predictive abılities for increasingly larger umbers of compounds , and these correctly classify the relative biodegradability of many compounds under aerobic conditions (Howard et al., 1991 : 1992) . As the data base grows and more generalizations and models appear ., ıt should be possible to better select structures that not only have efficacy for the purposes they were made but also degrade sufficiently rapidly to prevent untoward consequences .

REFERENCES

Alexander, M., and Aleem, M.I.H., J. Agric. Food Chem. 9, 44-47 (1961).

Audus, L.J., in Herbicides and the Solil (E.K. Woodford and G.R. Sagar, eds).. pp. 1-19. Blkackwell. Oxford. 1960.

Bossert, I., and Bartha, R., in Petroleum Microbiology,m (R.M. Atlas, ed.) pp, 435-473 , Macmillan, New York, 1984.

Burger, K., MacRae, I.C., and Alexander, M., Sopil Sci. Soc. Am. Proc. 26, 243-246 (1962).

Catelani, D., Colombi, A., Sorlini, C., and Treccani, V., Appl., Environ. Microbial. 34, 351-354 (1977.

Clark, C.G., and Wright, S.J.L., Soil Biol. Biochem. 2, 19-26 (1970).

Damborsky, J., and Schultz, T.W., Chemosphere 34. 429-446 (1997).

DiGeronimo, M.J., Nikaido, M., and Alexander, |M., Appl. Environ. Microbiol. 37, 619-625 (1979).

Etzel, J.E., and Kirsch, E.J., Dev. Ind. Microbiol. 16, 287-295 (1975).

Fournier, J.C., Chemosphere 3, 77-82 (1974).

Huddlestton, R.L., and Allred, R.C., in Soil Biochemistry, (A.D. McLaren and G.H. Peterson, eds.), pp. 343-370 Dekker, New York, 1967.

Jobson, A., McLaughlin, M., Cook, F., D., and Westlake, D.W.S., Appl. Microbiol. 27, 166-171 (1974).

Kaufman, D.D., in Pesticides and Their Effects on Soils and Water, (M.E. Bloodworth, eds.) pp. 85-94 Soil Science Society of America, Madison, WI, 1966

Larson, R.J., Environ Sci Technol. 24, 12141 146 (1990).

McKinney, R E., and Ieris, J.S., Sewage Ind Wastes 27, 728-735 (1955).

Swisher, R.D., Surfactant Biodegradat. Dekker, New York, 1987.

Utkin, I., Dalton, D.D., and Wiegel, J., Appl. Environ. Microbiol. 61, 346-351 (1995).

ثانيا : تأثيرات العوامل البيئية على الانهيار الحيوى

المجاميع الميكروبية التى تحطم الكيميائيات المخلقة تتعرض للعديد من العوامل الطبيعية والكيميائية والحيوية التى تؤثر على نموها ونشاطها وتواجدها كذلك البيئات التى تقوم فيها هذه الأنواع بوظائفها وأدوارها تختلف بشكل كبير جدا وهذه الاختلافات فى

الخصائص البيئية ذات تأثيرات واضحة على المجاميع التى تقطنها وعلى معدل التحولات البيوكيميائية وهويتها وثبات المنتجات من عملية الانهيار الحيوى .

التأثير الكبير لعوامل الموقع تأكد من الدراسات التى أظهرت أن مركب خاص ينهار حـيويا فى العينات من بيئة واحدة وليس من الأخرى . كمثال فإنه وجد أن مركب TCE يمثل بواسطة الكائنات الدقيقة الموجودة فى واحدة فقط من بين ٤٣ عينة من الماء والتربة (Nelson et al., 1986) ومـركب ٤,٢ – د حدثت له معدنة فى العينات من الماء فى الإنمـاء الغذائـى Eutrophic (غنية فى المغذيات غير العضوية) ولم يحدث ذلك فى البحيـرة محـدودة التغذية Oligetrophic (فقيرة فى المواد المغذية ، والمثيل باراثيون تحول فى الرواسب وليس فى العينات من عمود الماء فى مصب النهر ., Pritchart et al 1987) وقد حدثت معدنة لمركب IPC فى العينات من بعض البحيرات فقط والانهيار اللا هوائى لبعض الفثالات والكلوروبنزوات قد يحدث فى حمأة هاضم الصرف وليس فى مـدافن الـبلديات وفقد الهالوجين الاختزالى للمركبات العطرية قد يحدث فى بعض حمأة الصـرف ورواسـب البـرك والمـناطق الصـلبة تحت الماء تحت الظروف اللا هوائية (Gibson & Suflta, 1986) . فـى بعض الأحيان فإن المركب قد تحدث له معدنة فى واحـدة مـن البيـئات ولكنها تتعرض للتمثيل المقارن فى موقع مختلف أو حتى تتجاهل تأثيرات درجة الحرارة ، يتحول فى وقت معين ولا يحدث ذلك فى وقت آخر من السنة . فـى الغالـب فـإن أسـباب الحدوث المؤقت أو غير العالمى لتتابع الانهيار الحيوى غير معـروفة . فـى بعـض الحالات فإن الحدوث العشوائى للانهيار الحيوى قد تكون نتيجة لوجود الكائنات الحية فى بعض المواقع فقط ووجود المجاميع التى يصعب إرضاؤها والتى تتوفر لها متطلبات عامل النمو ليس فى كل البيئات ، وجود التوكسينات ، تيسر الأكسجين أو تأثيـر الخصـائص البيئية الأخرى التى تحفز أو تقيد أو تمنع الانهيار الحيوى . ليس ملائماً افتراض أن المركب ينهار حيويا فى بيئة واحدة Ipso facto سوف يتحول فى بيئة أخرى .

يـوجد كم هائل من المعلومات عن الأنشطة البيوكيميائية للبكتريا والفطريات النامية فـى المزارع النقية مع تركيزات عالية من المواد الوسيطة فى بيئة المعمل . لقد أدت هذه الـبحوث إلى خلق أساس لفهم تغذية ووراثية وكفاءة التمثيل الهدمى للكائنات الدقيقة . فى الطبـيعة تتعـرض البكتريا والفطريات لظروف متناهية الاختلاف . قد تعانى عدم كفاية الإمـداد بالمغـذيات الغيـر عضوية وندرة عوامل النمو الضرورية ودرجات الحرارة والحموضة بقيم حتى أقصى ما يمكن تحمله والتوكسينات التى تؤخر نموها أو التى تؤدى إلى فقد الحيوية . هذه الميكروبات قد تستفيد من أنشطة الكائنات الدقيقة الأخرى أو تستهلك بواسـطة الأنـواع التى تستوطن نفس المأوى . عمل الاستقراءات بناء على الاختبارات المعملية مع المزارع النقية ووضع استنتاجات لما قد يحدث فى الطبيعة محفوف بالمخاطر

وعـــدم المصداقية . ليس المطلوب توفر معلوماتية عن خصائص أنواع الكائنات التى تقوم بالانهيار الحيوى فى الخارج In vitro فقط ولكن يجب فهم العوامل الموجودة فى الطبيعة والتى تحدد حدوث ومعدل ونواتج عملية الانهيار الحيوى .

العوامل اللا حيوية A biotic factors

كل سلالة من الكائنات الدقيقة لها مدى من التحمل للعوامل الهامة ايكولوجيا (درجة الحـــرارة ، درجـــة الحموضـــة ، الملوحة) التى تؤثر على نموها ونشاطها . هذا المدى مـــرتب بالمستوى الأقصى الممكن تحمله ومع بعض الأنواع مستوى التحمل الأدنى . إذا كانت بيئة معينة تحتوى على أنواع عديدة قادرة على عمل تحول خاص فإن مدى التحمل يكـــون أوســـع فـــى الغالب عما هو الحال مع وجود نوع منفرد حيث يشتمل جميع حدود التحمل لجميع مجاميع الأنواع الموجودة . خارج مدى التحمل لجميع الكائنات القادرة على القيام بعملية الانهيار محل الاهتمام لا يحدث أى نشاط .

كجزء من الإمداد بالمواد المغذية والعوامل التى تتحكم فى التيسر الحيوى للمركبات العضـــوية فـــإن العـــوامل اللا حيوية الرئيسية التى تؤثر على التحولات الميكروبية هى الحـــرارة ودرجـــة الحموضـــة والـــرطوبة (فى حالة التربة) والملوحة فى بعض البيئات والتوكســـينات والضغط للهيدروستاتيكى إذا كانت المركبات فى رواسب البحار العميقة أو عند مواقع عميقة تحت سطح التربة . الملوث العضوى الذى يتحطم بسرعة فى بيئة ما قد يظل ثابتاً فى موقع أخر إذا كانت هذه العوامل تحجب أو تؤخر النشاط الميكروبى .

درجـــة الحـــرارة السائدة ذات أهمية متناهية . إذا كان المركب محل الاهتمام يوجد بالقـــرب من أسطح الأراضى والمياه فإن درجات الحرارة المنخفضة فى الشتاء وحتى فى الأوقـــات التى تسبق الشتاء مباشرة ترتبط فعلياً وتقليدياً مع قليل أو عدم الانهيار الحيوى للعديـــد مـــن الوسائط العضوية . فى الأراضى المتجمدة فى الأجزاء الشمالية من أمريكا الشـــمالية وأوربـــا وآسيا فإن الجزئيات العضوية تظل ثابتة لفترات طويلة . عندما ترتفع درجـــات الحـــرارة مـــع تغيير المواسم يزداد النشاط الميكروبى استجابة للظروف الأكثر ملائمـــة . درجـــة الاستجابة لأية زيادة أو نقصان فى درجة الحرارة تتفاوت مع المركب والبيـــئة والتى تعكس فسيولوجية المجاميع الفردية للميكروبات عند الموقع . لدرجة كبيرة فـــإن التغيرات فى معدل الانهيار ترتبط بالمواسم من السنة والتى تمثل تغيرات محسوسة فـــى درجات الحرارة . فى مناسبات معينة فإن الزيادة والنقصان فى النشاط مع ارتفاع أو انخفـــاض الحـــرارة قد لا تتأكد . هذا النقص فى الاستجابة للظروف الدافئة قد ترجع فى بعض الأحيان إلى عامل آخر أصبح محدداً خلال الفترة الدافئة وكمثال فإن نقص الغذاء قد يحد بدرجة شديدة من انهيار بعض المواد مثل الزيت فى البحيرات . فى بعض الأوقات لا يحـــدث خفـــض فـــى النشـــاط فى شهور الشتاء بسبب أن عامل أخر غير الحرارة دخل المـــنظومة . لقـــد تأكد ذلك فى دراسة انهيار إستر ٤،٢ – د فى تيار الماء الجارى حيث

يـزداد معـــدل التحول فى الشتاء . المعدلات الكبيرة الشاذة فى الشهور الباردة كانت من جــراء تــتابع سقوط الأوراق النباتية واستقرارها فى المياه الجارية . سطح الأوراق يقدم مواقع وفيرة كى تستعمرها الميكروبات ويحدث تعويض للكتلة الحيوية التى تأثرت وحدث لها ضرر من الماء البارد (Lewis et al ., 1986) .

مـــع الحموضـــة أو القلـــوية الشـــاذة يحدث خفض فى النشاط . مع قيم الحموضة المتوسطة يحدث الانهيار الحيوى بشكل أسرع . إذا كان الموجود فى بيئة خاصة يحدث له تمثيل بواسطة مجموعة عريضة ومتنوعة من الكائنات الحية فإن مدى قيم درجة الحرارة التـــى عـــندها يحدث الانهيار يكون أعرض وأوسع عما هو الحال إذا كان نوع واحد هو الـــذى يقـــوم بعملـــية التحول . بعيداً عن المبيدات فإن تأثير درجة الحموضة على انهيار الكيميائـــيات الملوثة لم تلاقى الاهتمام إلا نادراً ولو أنه من العمليات الشائعة إضافة الجير لإجـــراء الانهـــيار أو المعالجة الحيوية للأراضـى الحامضية أو المواد تحت الأرض التى تحتوى مركبات عضوية ضارة .

الكائـــنات الدقـــيقة التـــى تقوم بعمليات التحول التمثيلى تتطلب رطوبة ملائمة للنمو والنشاط . من الواضح أن الرطوبة ليست عامل محدد فى المحيطات والمياه العذبة أو فى الطـــبقة الصلبة تحت الأرض . هذا ولو أن الإمداد غير الملائم بالماء قد يقيد بشكل شديد الانهـــيار الحـــيوى فى الأراضى السطحية التى يشيع . حدوث جفاف لما تحت المستويات الملائمـــة . فى إحدى الدراسات كمثال وجد أن مستوى الرطوبة المناسب للانهيار الحيوى للحمأة الزيتية على درجة ٣٠ْم وصل إلى ٩٠% من السعة الحقلية للماء فى الأراضى . مستوى الرطوبة الملائم يعتمد على مواصفات التربة والمركب محل التساؤل وما إذا كان التحول هوائى أو لا هوائى . العامل الأخير ذات أهمية خاصة لأن الماء الزائد يحل محل الهـــواء مـــن المســـام فى التربة والتربة المشبعة بالماء تصبح لا هوائية فى الحال وغير ملائمـــة للعملـــيات الهوائية . نقص محتوى التربة من الرطوبة يخفض ويحد من معدلات الانهيار (Walker , 1976) نتيجة للإمداد غير الملائم من الماء لصيانة التكاثر والتمثيل أو كلاهما.

فـــى بعـــض الأحـــيان تكون الملوحة عالية بما فيه الكفاية لإحداث تأثيرات ضارة . الأراضـــى والمـــياه الأرضـــية فى بعض المناطق من العالم تكون غنية بالأملاح ومن ثم يحـــدث تثبيط للعمليات الميكروبية فى هذه البيئات . من المحتمل أن الملوحة فى مصبات الأنهـــار وفـــى المحيطات قد تكون ضارة كذلك على بعض الأنواع الميكروبية التى تقوم بالانهيار الحيوى للملوثات العضوية ومع هذا لم توجه انتقادات كبيرة ضد الملوحة فى هذه المياه من رؤية أنها تعتبر طاردة أو مانعة للانهيار الحيوى .

مكـــونات الـــزيت والملوثات الأخرى التى لها كثافات خاصة أعلى من مياه البحار ســـوف تتحـــرك لأســـفل وتغـــرق فـــى طـــبقة القـــاع . على هذه الأعماق فإن الضغط

الايدروستاتيكى يكون عاليا . يمكن القول أن التأثير المشترك للضغط العالى والحرارة المنخفضة في المحيطات العميقة سوف تؤدى إلى خفض النشاط الميكروبى وبطء عملية الانهيار الحيوى وبالتبعية إطالة فترة ثبات المواد التى تصل للقاع (Atlas , 1981) .

لا توجد جدوى اقتصادية لعمل تحوير أو السيطرة أو مكافحة بعض من هذه العوامل ولكن من الأهمية فهمها من الناحية النوعية على الأقل حتى يمكن التنبؤ بثبات الجزئيات العضوية فى البيئات التى تختلف فى شدة هذه العوامل . فهم التأثيرات الكمية لهذه العوامل غير الحيوية يكون أكثر فائدة لأغراض التنبؤ ولكن المعرفة والمعلوماتية اللازمة لتحقيق هذه الأهداف مازالت نادرة .

على العكس فإن بعض التكنولوجيات العملية لتحفيز الانهيار الحيوى تستدعى المناورة بالعديد من هذه العوامل . لقد تأكد ذلك فى الموقع التى يكون فيها مساحات محدودة أو فى المفاعلات الحيوية . درجات الحرارة يمكن جعلها أكثر ملائمة كما أنه يمكن تحسين مستويات الرطوبة كما يمكن تصحيح الحموضة غير الملائمة . لقد تأكدت الملائمة كذلك فى المعاملة الميكروبية الميكروبية المتحكم فيها للمخلفات الصناعية وهى العملية التى يقوم بها قليل من شركات الكيميائيات لسنوات عديدة .

الإمدادات الغذائية **Nutrient supply**

حتى تنمو البكتريا والفطريات عضوية التغذية تتطلب بالإضافة إلى المركب العضوى الذى يعمل كمصادر للكربون والطاقة مجموعة أخرى من العناصر المغذية ومستقبل للالكترون . مستقبل الالكترون هذا هو (٢أ) الأكسجين للكائنات الهوائية ولكنه قد يكون نترات أو سلفات أو ثانى أكسيد الكربون أو أيون الحديديك أو المركبات العضوية لبكتريا خاصة قادرة على استخدام هذه المواد لقبول الالكترونات التى انفردت فى أكسدة مصدر الطاقة . العديد من البكتريا والفطريات تتطلب كذلك تركيزات منخفضة لواحد أو أكثر من الأحماض الأمينية وفيتامينات B والفيتامينات الذائبة فى الدهون أو غيرها من الجزئيات العضوية ويطلق على هذه الآثار من المغذيات العضوية بعوامل النمو . الغياب من بيئة خاصة لأى من هذه المغذيات الضرورية سوف يمنع نمو الكائنات الدقيقة التى تحتاج هذه المادة أو تمنع أى تضاعف ميكروبى إذا كان المطلوب مثل مغذى غير عضوى تحتاجه بعض الأنواع .

الأراضى ورواسب القاع ومياه البحار والمياه العذبة تحتوى على تركيزات منخفضة من المادة العضوية سهلة التمثيل . هذا لا يبدو حقيقيا بالنسبة للأراضى أو رواسب القاع والتى قد تحتوى على ١% أو أكثر من المادة العضوية ولكن هذا الكربون العضوى يوجد فى صورة معقدة والتى لا تستطيع البكتريا والفطريات استخدامها أو تستخدمها ببطء فقط . تقليديا فإن جميع العناصر المغذية تزيد عن حاجة المجتمعات الميكروبية الموجودة حيث

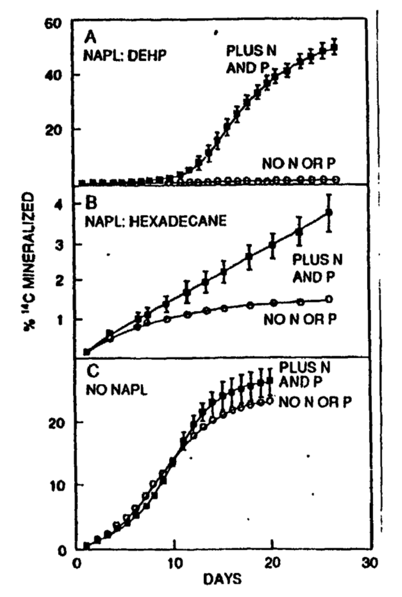
تحقق لهـا قليل من الكربون سهل التيسر ومن ثم فإن العنصر الغذائى المحدد للبكتريا عضوية التغذية فى الأراضى والرواسب والمياه الطبيعية هو الكربون .

هـذا ولـو أن هـذا الوضـع يتغير بشكل ملحوظ إذا تم إدخال الملوث الذى يسهل اسـتخدامه فى البيئة مما يجعل تركيزه عالياً بشكل كافى لجعل واحد أو أكثر من المغذيات غير المحددة فى السابق هو العامل المحدد . عند التركيزات المنخفضة جداً من الملوث قد لا يحدث هذا التغير . هذا ولو أنه حتى ما يبدو أنه تركيز منخفض فإن الملوث الذى يوجد فـى NAPL أو لا يخلـط خلال الموقع فى الحقيقة عند تركيزات عالية فى البيئة التى قد اسـتقر فيها . لذلك فإن منطقة بين السطح بين الزيت الخام والجازولين أو مذيب عضوى والبيـئة المحـيطة يكون تركيز الكربون عالياً . تحت هذه الظروف فإن الإمداد بواحد أو العديـد مـن المغذيات والتى كانت فى السابق غير محددة قد تكون فى تركيزات غاية فى القلة لتجابه أو توافق الحاجة العالية الحالية . فى العادة فإن المغذيات التى تقدم على أوقات قصـيرة هـى النتـروجين والفوسفور أو كلاهما وهذه تفى باحتياجات النمو الكبير على كـربون الملـوث مع الحاجة الكبيرة لمستقبل الالكترون . مع الايدروكربونات ومركبات الكـربون العديدة الأخرى يكون مستقبل الالكترون هو الأكسجين . تقريباً ودائماً فإن إمداد البوتاسيوم والكبريت والمغنسيوم والحديد والعناصر الدقيقة تكون أكبر من الاحتياج .

مـياه المحـيطات والبحيـرات والأنهار والأراضى والطبقة الصلبة تحت الماء التى تحـتوى على الزيت والجازولين والمذيبات العضوية من التسرب تحت الخزانات تحتوى على تركيزات منخفضة جداً من المغذيات غير العضوية والأكسجين أو كلاهما فى منطقة بين السطوح بين الملوثات والوسط المائى لتعضيد النشاط الذى يكون ممكناً .

انفـراد الـزيت الخام فى مياه البحار وفى مصبات الأنهار من التسرب من ناقلات البتـرول ومن الخزانات المتآكلة وما يستتبع ذلك من تسرب البترول أو منتجات البترول مـن الخـزانات الموجـودة تحت الأرض درست باستفاضة لوضع وسائل لمعالجة المياه السـطحية والأرضية . أظهرت هذه الأبحاث أن انهيار الزيت الخام فى مياه البحر يكون بطيـئاً إلا إذا أضيف مغذيات النتروجين والفوسفور . إذا أضيف النتروجين أو الفوسفور منفـردة تفشـل فى إحداث تنشيط واضح (Atlas and Bertha , 1972) . على نفس المـنوال فإن إضافات النتروجين والفوسفور إلى عينات الماء الأرضى الملوثة بالجازولين تنشط نمو البكتريا . مستوى المغذى اللازم لتحقيق النشاط.الأمثل يتفاوت تبعاً لنوع الزيت وحجـم الماء الخاص ولكن التنشيط فى ماء البحر رصد على مدى واسع من التركيزات . تركيـز الأملاح الذائبة فى الماء للنتروجين والفوسفور التى دخلت فى المياه السطحية عند أو بالقـرب مـن بـين السطح للزيت والماء سرعان ما تنخفض بسبب الدوامات المائية المـتعددة لذلك تم تطوير عدد من الأسمدة المحبة للزيت Olephilic وهذه المستحضرات الكارهـة للمـاء بعـد الإضـافة تبقـى مـرتبطة مـع الزيت وتنشط البكتريا التى تهدم

الايدروكربون . المركبات التى تحتوى على النتروجين والفوسفور فى هذه المواد السمادية تشمل اكتيل فوسفات ، ديسيل فوسفات ، يوريا بارافينية ، دودوسيل يوريا .



شكل (٦-٦) : تأثير إضافة النتروجين والفوسفور على معدنة الفينانثرين فى تحت الأرض . لقد أضيف المركب فى داى (٢- اثيل هكسيل) فثالات (A) أو الهكساديكان (B) على صورة NAPL's أو أضيفت فى غياب NAPL (C) . (مأخوذة من (Efromyson and Alexander , 1994 .

إضافة النتروجين والفوسفور تنشط كذلك الانهيار الحيوى للزيت والايدروكربون الفردى وتزيد من وفرة البكتريا . تأثير النتروجين والفوسفور غير العضوى على المعدنة فى منطقة تحت الأرض لمركب الفينانثرمين الموجود فى اثنين NAPL's أو فى التربة مع عدم وجود NAPL موضح فى الشكل (٦-٦). فى بعض الأحيان يظهر التنشيط بوضوح

وفـــى الحال ولكنه قد يتطلب بعض الوقت لتأكيد الفائدة (Jobson et al.,1974) هذا ولو أن إضافات الأسمدة فى بعض الأحيان قد تكون بدون فائدة وهذا قد يرجع إلى المستويات العالـــية من النتروجين والفوسفور فى التربة فى وجود النتروجين والفوسفور فى الملوثات العضـــوية أو التركيـــز المـــنخفض للمركب الكيميائى الذى تم تقدير الانهيار الحيوى له . بالتبادل حتى إذا كان النتروجين والفوسفور ذات تأثير تنشيطى فإن معدل الانهيار قد يكون سريعاً بما فيه الكفاية فى غياب الأسمدة التى لا ينصح باستخدامها كما اقترح فى المعالجة الحيوية للتسرب التجريبى للزيت على الشاطىء الرملى (Venosa et al., 1996) .

لقـــد كـــان يعتقد على نطاق واسع أن عنصر غذائى واحد فقط يكون هو المحدد عند وقـــت معين وأنه عندما يتم التغلب على هذا النقص يصبح عنصراً آخر هو المحدد . هذه الـــرؤية غيـــر صـــحيحة بسبب أن النمو الميكروبى قد يكون محكوماً فى تزامن بواسطة مادتين غذائيتين (Egli , 1991) . ليس من الشائع أن نجد أن إضافات مخاليط المغذيات غير العضوية لها تأثير أكبر على الانهيار الحيوى عما هو الحال مع المغذيات الفردية ولو أن هذه الاستجابات فى الغالب تنتج من العنصر المغذى الثانى ومن ثم يصبح محدداً عندما يتم التغلب على نقص الأول بواسطة الإضافات .

حتـــى فى غياب إضافة النتروجين والفوسفور فإن الانهيار الحيوى يستمر فى الماء والأراضى والرواسب ولو أنه يحدث بمعدل بطىء . هذا الاحتمال ما هو إلا تتابع معاودة وجـــود المـــادة المغذية وهذا هو التدوين للعناصر والتى مثلت أولا فى الخلايا الميكروبية وعندئذ يتحول مرة ثانية إلى الصور غير العضوية مع تحلل الخلايا أو قد تستهلك بواسطة المفترسات أو الطفيليات وكلاهما تحرر وتفرد بعض من النتروجين والفوسفور الذى يوجد فـــى فرائسها أو طفيلياتها والعوائل . تحت هذه الظروف فإن معدل الانهيار الحيوى يتحكم فـــيه بواســـطة الـــذى عند ويحدث تدوير للعامل المغذى المحدد . من المحتمل أن تكون البروتوزوا هامة لإعادة تكوين المغذيات فى المحيطات والبحيرات وربما فى التربة .

الـــتفاوت فـــى الانهـــيار الحيوى مع الوقت فى الغالب ينتج من التغيرات اليومية أو الموســـمية فـــى درجة الحرارة ولو أنه قد يكون هناك أسباب أخرى . كمثال فإن تركيز النتـــروجين والفوســـفور فـــى مياه البحيرات والأنهار مع سقوط المطر حيث أن الصرف المغطـــى يحمل مواد الأرض فى تيار الماء والأنهار والبحيرات ومن ثم نجعل الماء أكثر خصوبة . فى العودة فإن معدل النتروجين أو الفوسفور والتحول المحدد فى الماء قد تحفز كما لوحظ مع معدنة ٤- نيتروفينول (Zaidi et al., 1988) .

تركيـــز النتروجين والفوسفور للانهيار الحيوى للزيت أو المواد الأخرى التى توجد عـــند تركيـــزات عالية سواء خلال البيئة أو داخل NAPL وهو الزيت نفسه وفى العادة يفترض أنه يعكس كمية هذه العناصر التى يجب أن تغرس فى الكتلة الحيوية التى يجب أن تـــتكون حيث أن الكائنات الدقيقة تستخدم المواد العضوية كمصادر للكربون للنمو . كمثال

فإنه يفترض معدنة ١٠٠م من الكربون العضوى . إذا كانت الكائنات النشطة تمثل ٣٠% من كربون الوسيط لعمل ٣٠٠ جرام كربون الكتلة الحيوية والتحليل العنصرى لهذه الخلايا أوضح أنها تحتوى على نسبة كربون نتروجين ١٠ : ١ ونسبة الكربون : الفوسفور ٥٠ : ١ . وعــندئذ فإن كمية النتروجين والفوسفور المطلوب غرسها فى الكتلة الحيوية تساوى ٣٠ جم من النتروجين وكذلك ٦ جم من الفوسفور . هذا افتراض ملائم ويحتمل أن يكون ملائمـــاً للتنـــبؤ بالنتروجين والفوسفور المطلوب لتحطيم مصدر الكربون ولكنه لا يصلح للتنبؤ بتركيز النتروجين والفوسفور لتعضيد المعدل الأقصى لدرجة الانهيار . من الأهمية التمييـــز بين مستوى المغذى الملائم لدرجة الانهيار وذلك المطلوب للمعدل الأعلى . هذا الــنقد للمعـــدل فى مقابل الدرجة يكون ذات أهمية عند اعتبار التفسيرات للحالة المناسبة للتركيـــزات العالـــية للنتروجين أو الفوسفور لانهيار الجزئيات العضوية التى لها مستوى منخفض جداً لإعطاء كتل حيوية كبيرة .

لــيس مـــن الواضح بعد لماذا الفوسفات أو النتروجين غير العضوى ينشط الانهيار الحـــيوى للكيميائـــيات التـــى توجد عند تركيزات أقل من ١ مللجم / لتر وكمثال فإن ٤- نيتروفينول عند تركيزات ٢ - ٢٠٠ ميكروجرام / لتر فى مياه البحيرة . مع عدم إضافة الفوســـفور لــوحظ أن الانهيار بطىء أو يفشل فى التقدم (Jones and Alexander , 1988 a,b) . الانهـــيار الحـــيوى البطـــىء للمستويات المنخفضة نسبيا للكلوروفينولات بواســـطة مجتمعات بلانكتون البحار والفينولات فى ماء البحيرة و IPC عند معدل ٤٠٠ نانوجـــرام / لتـــر وكـــذلك ٤,٢ -د عند معدل ٢٠٠ نانوجرام / لتر تتحدد بواسطة إمداد المغـــذيات غير العضوية والمعدلات تم تحفيزها بالتزويد بهذه العناصر المغذية . الحاجة للتركيـــزات العالـــية مـــن الفوســـفور والنتروجين فى الماء لا ترتبط بكمية هذه العناصر المطلـــوبة لتغـــرس فى الكتلة الحيوية ولكن مع قيمة Ks للفوسفور والنتروجين . كما فى مـــركبات الكربون فإن النمو الميكروبى عند تركيزات فوسفور أو نتروجين أقل من Ks (لمصـــدر الفوســـفور أو النتروجين) أبطأ مما هو الحال مع التركيزات العالية . إذا كانت قيمة Ks لمعدل استخدام الفوسفور أو النتروجين عالياً فإن المعدل الأقصى للانهيار يتطلب تركيـــز عالى من الفوسفور أو النتروجين . قيم Ks للفوسفور للكائنات الدقيقة المختلفة قد تتـــراوح مـــن أقـــل مـــن ٠,٤ وحتى أعلى من ٥٠٠ ميكروجرام / لتر (Owens and Leagan , 1987) . كـــبديل فـــإن الحاجـــة لمســـتويات عالية من الفوسفور قد تنتج من تفـــاعلات حـــيوية التـــى تخفض من تيسر الفوسفات . هذه التفاعلات قد تكون ترسيب الفوســـفات علـــى صورة أملاح غير ذائبة للكالسيوم أو الحديد أو المغنسيوم . هذا ولو أن الفوســـفات فـــى المحلـــول قد لا يمثل فرديا بواسطة $H_2PO^-_4$ و HPO^{2-}_4 لأن الكالسيوم والحديد والأملاح المعدنية الأخرى توجد كذلك فى صورة ذائبة واعتماد التغذية الميكروبية على كيمياء المحلول للفوسفور غير العضوى لم تستكشف .

الكالسيوم والمغنسيوم متوفرة فى العديد من مياه الجزر وكذلك يوجد الكالسيوم والحديد والمغنسيوم فى الأراضى والرواسب . هذه الكاتيونات تغير من تيسر الفوسفور . بالإضافة إلى ذلك فإن درجة الحموضة pH تؤثر على هوية الكالسيوم والحديد والأملاح الأخرى للفوسفور فى الوسط المائى وكذلك تغير الوفرة النسبية لكاتيونات $H_2PO_4^-$ و HPO_4^{2-} . هذه التغيرات فى كيمياء المحلول للفوسفور قد تفسر لماذا سلالة البسيدوموناس تتطلب تركيزات عالية من الفوسفور لمعدنة الفينول على درجة حموضة ٨ ولكن عند تركيزات منخفضة فقط عند درجة حموضة ٥,٢ (Robeatson and Alexander , 1992) .

من النادر أن إضافات المعادن أو العناصر بخلاف الفوسفور والنتروجين والأكسجين تنشط الانهيار الحيوى فى البيئات الطبيعية والملوثة . هذا ولو أن الحديد فى بعض الأحيان يحد من معدل الهدم الميكروبى للزيت فى مياه البحار التى يوجد فيها فى الغالب صور ميسرة من العنصر عند تركيزات منخفضة جداً .

هذا ولو أن اختفاء العديد من المبيدات فى التربة وغيرها من الكيميائيات الأخرى العديدة عند تركيزات منخفضة فى الأراضى والمياه غير معروف أنها تنشط بواسطة إضافات النتروجين والفوسفور . السبب إما وجود الإمداد المناسب لهذه المغذيات لتعضيد نمو الأنواع النشطة أو وجود بعض العوامل المحددة الأخرى وكمثال الامتصاص .

لقد حدث اهتمام قليل للدور الذى تلعبه عوامل النمو فى السيطرة على النشاط الميكروبى . فى البيئة التى تحتوى على الأنواع العديدة القادرة على هدم مركب معين يكون هناك ميل لوجود كلا الكائنات الدقيقة خارجية وأولية التغذية بشكل مرافق وغياب عوامل النمو لن يؤثر على التحول لأن المغذيات الأولية سوف تزدهر . هذا ولو أنه فى البيئات التى تحتوى على واحد أو اثنين فقط من الأنواع النشطة على المركب محل الاهتمام يكون هناك ميل بأن الإمداد أو معدل إخراج عوامل النمو سوف يجدد معدل الانهيار حيث أن واحد أو كلا النوعين يمكن أن يكونا خارجية التغذية Auxotrophs . لقد تأكدت وفرة الأنواع خارجية التغذية من مخرجات الدراسات التى أظهرت أن حوالى ٩٠% من البكتريا فى مياه البحيرات ، ٧٥ – ٨٠% من البكتريا فى رواسب البحيرات ونسبة مئوية عالية منها فى البحيرات وأكثر من ٩٠% من البكتريا (Skerman , 1963) فى التربة تحتاج واحد أو أكثر من فيتامينات B والأحماض الأمينية أو غيرها من عوامل النمو حتى تتكاثر وتتضاعف فى هذه البيئات فإن عوامل النمو سوف تخرج بواسطة البكتريا أو الفطريات أو الطحالب أو تتكون لأن هذه الكائنات ترعى بواسطة البروتوزا أو الحيوانات الراقية أو يتطفل عليها . معدلات هذه الإخراجات غير معروفة ولكن أهميتها بالنسبة للمجاميع خارجية التغذية يجب أن تكون كبيرة .

عـوامل الـنمو قـد تؤثر كذلك على التركيز الحرج كمصدر الكربون اللازم للنمو والانهـيار الحـيوى . لذلك فإن تركيز الجلوكوز الذى تحته لا تتضاعف البكتريا ينخفض بواسـطة مخلـوط الأحمـاض الأمينية والحد الحرج لمعدنة الفينول بواسطة بكتريا مياه البحيرة تنخفض بواسطة حمض أمينى منفرد (Rubin and Alexander , 1983) .

بسـبب أن البكتـريا والفطريات التى تقوم بالتمثيل التصادفى أو المرافق للمركبات العضـوية تحـتاج وسـيط للـنمو فإنـه لا يكون مستغربا أن إضافة المواد العضوية أو الكيميائـيات الفردية للبيئات الطبيعية فى الغالب تعمل على تنشيط الانهيار . بعض الأمثلة موضحة فى الجدول (٦-٥) . هذا ولو أن الميكانيكية التى تحدث بواسطتها التنشيط نادرا مـا تكون معروفة . فى حالة يكون فيها إضافة البيفينيل إلى التربة تحفز تحول PCB فإن التأثيـر قـد يكون نتيجة للمجموع الأكبر لهادمات البيفينيل والتى تنمو باستخدام البيفينيل كمصدر للكربون ولكنها تستطيع إجراء التمثيل المقارن لمركبات PCB's حيث أن البيفنيل هـى مشـتق للبيفنيل الكلورينية . هذا ولو أن معظم المصلحات العضوية المنشطة ليست مـرافـقات، للمـركبات التى يحدث لها تمثيل مرافق (مثل الددت ، هبتاكلور ، اندرين ، (BHC) ومـن ثـم فإن أى فائدة يجب أن تكون غير متخصصة وكمثال فإنه عن طريق زيادة الكتلة الحيرية للكائنات التى تقوم بإجراء تفاعل التمثيل المرافق . فى بعض الحالات فـإن التأثير قد ينتج من المادة المضافة التى تسبب استنزاف الأكسجين وعلى الأقل عندما يصـان ويشـجع الـتحول بواسطة التفاعلات اللا هوائية . بالإضافة إلى ذلك فإن بعض الوسـائط الموجودة فى الجدول (٦-٥) يفترض أنها تعمل بواسطة عمليات مرتبطة بالنمو وليسـت التمثيل المرافق (مثال MCPA ، ميتا - كريزول ، ٤- كلوروفينول) ومن ثم فإن التفسير قد يكون مرتبطا بالتمثيل المرافق . هذا ولو أن بعض المصلحات العضوية قد تقلل من معدل الانهيار (Subba – Rao et el., 1982) .

فـى البيـئات العديـدة فإن الإمداد بمستقبل الالكترون ليس كافيا لتحقيق الاحتياجات خاصـة إذا كانـت الكائـنات الحـية تعول عليها وباحتياجات كبيرة بسبب وفرة الوسائط العضوية . بالنسبة للايدركربونات والأقسام الكيميائية العديدة الأخرى فإن المستقبل الوحيد أو المفضل للالكترون هو الأكسجين والتحولات تكون هوائية فقط أو أن التحولات الأكثر سرعة تجرى بواسطة الكائنات الهوائية الإجبارية . الحاجة للأكسجين تأكدت بوجه خاص فـى انهـيار الـزيت الخـام والايدروكربونات الفردية خاصة فى حالة ما يكون انتشار الأكسـجين مـن الجـو لإنماء وإغناء الإمداد مقيدا أو يمنع طبيعيا . فى المياه الأرضية الملـوثة بالجازولين أو الزيت فإن الأكسجين الموجود بداية فى الوسط المائى سرعان ما يسـتهلك والانهـيار اللاحق قد لا يحدث أو يحدث ببطء متناهى . لذلك فإن استراتيجيات المعالجـة تتضمن تقليديا إضافة الأكسجين من الهواء المدفوع أو الأكسجين النقى أو فوق أكسـيد الايدروجـين . الانهـيار الحيوى لأجزاء الزيت الخاص الذى يغوص لقاع البحر

وبيئات المياه العذبة فى الغالب يكون محدودا بسبب الكمية القليلة من الأكسجين الذائبة فى مــياه المســـام أو التى تدخل فى عمود الماء وتستهلك بواسطة البكتريا الهوائية التى تعمل علـــى الايدركربونات . فى الأراضى فإن الأكسجين الذائب فى الوسط السائل وفى المسام المملــوءة بالغاز سرعان ما تستهلك كذلك إذا كان يوجد كثير من الايدركربون أو الزيت ومعــدل الأكسجين الذى يدخل من الهواء يكون بطيء جدا لصيانة التحول بشكل معقول . هــذا ولو أن بعض البكتريا تقوم بتمثيل الايدروكربونات لا هوائيا فإن هذه التفاعلات فى معظـــم النظم البيئية الطبيعية تتقدم ببطء شديد إن لم يكن يحدث على الإطلاق (Atlas , 1987) . على العكس فإن إمداد الأكسجين نادرا ما يحدد الانهيار الحيوى للايدركربونات علـــى أســطح مياه البحار والمياه العذبة بسبب أن الأكسجين من الجو ممكن الحصول عيه وينتشر بسهولة فى قمة عمود الماء خاصة إذا كانت دوامات من فعل الموجات .

جــدول (٦-٥) : تنشيط الانهيار الحيوى للوسائط المختبرة عن طريق إضافات مركبات فردية أو معقد من المواد العضوية

Substrate	Environment	Amendment	Reference
BHC	Soil suspension	Peptone	Ohisa and Yamaguchi (1978)
m-Cresol , 4-chlorophenol	Lake water	Amino acids	Shimp and Pfaender (1935)
DDT	Sewage	Glucose	Pfaender and Alexander (1973)
DDT , heptachlor	Flooded soil	Plant residues	Guenzi et al., (1971)
2,6 – Dichlorobenzamide	Soil	Benzaide	Fournier (1975)
Malathion	Soil	Heptadecane	Merkel and perry (1971)
MCPA	Soil	Sraw	Duah – Yentumi and Kuwasuka (1980)
Naphthalene	Soil	Salicylate	Ogunsetan and Olson (1993)
PCB	Soil	Biphenyl	Focht and Brumer (1985)
TCE	Aquifer	Methane	Kane et al. (1997)
TCE	Bioreator	Phenol	Shih et al. (1996)

الانهيار الحيوى العديد من المركبات العضوية لا يعتمد على عدد الأكسجين والتحولات اللا هوائية شائعة . فى الحقيقة فإن تحول بعض الوسائط أكثر سرعة أو يحدث فقط فى البيئات ناقصة الأكسجين . فى العديد من الحالات فإن مستقبل الالكترون يكون جزىء عضوى وفى بعض الأحيان يكون نترات ، سلفات ، ك أ٢ / بيكربونات أو قد يكون الحديديك . هذا ولو أن إمداد النترات أو السلفات قد تستهلك كلية ومن ثم فإن التحولات اللاحقة قد تتوقف أو تتحكم بواسطة فترة معاودة الدخول لمستقبلات الالكترون الإضافية .

الوسائط المتعددة Multiple substrates

لقد أجريت دراسات معملية تقليدية على الوسائط العضوية المنفردة ولكن البيئات الطبيعية والملوثة تحتوى خصائصياً على عديد من المركبات العضوية التى يمكن أن تستخدم بواسطة واحد أو أكثر من البكتريا أو الفطريات المتوطنة . هذه الوسائط قد تكون مركبات مخلقة أو منتجات طبيعية متميزة والمواد المعقدة المرتبطة بمكونات الدبال للتربة أو الرواسب فى القاع أو الكربون العضوى المذاب (DDC) للمياه الطبيعية . تركيزاتها قد تكون عالية بشكل معقول أو متناهية الانخفاض والمستويات قد تكون عالية بما فيه الكفاية لدرجة تحدث سمية أو منخفضة جداً لدرجة أنها لا تعضد النمو . بسبب أن عدد الأنواع التى توجد تصادفها والمركبات فإن الانهيار الحيوى للوسائط الفردية سوف يختلف من التحولات التى تحدث بواسطة نوع منفرد لعمل على مركب كيميائى واحد .

العديد من الوسائط العضوية قد تستخدم فى نفس الوقت . هذا التمثيل المتزامن سجل مع المخاليط التى تحتوى أقسام عريضة الاختلاف من المركبات . كمثال فإن بكتريا البحار تهدم الالكانات المستقيمة التى فيها ١٦ – ٣٠ ذرة كربون تزامنيا فى رواسب البحار الملوثة بالزيت والماء (Kator , 1973) كما أن معدل تمثيل الجلوكوز فى الحمأة المنشطة لا يتأثر بواسطة الانهيار الجارى للخلات (Painter et al. 1988) والمزارع المختلطة تزامنيا تهدم ٤,٢ – د والميكربروب ، بسيدوموناس بوتيدا يقوم بتمثيل الفينول والجلوكوز فى نفس الوقت (Halberg et al. 1996) والألترامكوباكتيريوم . تمثل الجلوكوز والألانين فى تزامن (Schut et al. 1995) . هذا الاستخدام المتزامن لمصدرى الكربون فى العادة يفترض حدوثه فقط عند تركيزات منخفضة من الوسيط فى المزارع البكتيرية ولكن ذلك يحدث فى بعض الأحيان حتى مع التركيزات العالية . البكتريا فى البيئة المعملية قد تمثل أحيانا ثلاثة أو أكثر من مصادر الكربون وأكثر من مصدر نتروجين واحد أو مستقبل الالكترون قد يتحول فى بعض الأحيان .

من المألوف أن وسيط واحد يحفز معدل انهيار الثانى . لذلك فإن هذا التنشيط يحدث فى العينات البيئية والمفاعلات الحيوية والمخاليط المحتوية اثنين من الكائنات أو المزارع النقية . لذلك فإن الساليسيلات تنشط معدنة النفثالين فى التربة ، الفلورين يحفز معدنة

الكاربـــازول فى عينات الماء الأرضى ، كما أن إضافة الجلوكوز للمفاعل الحيوى للحمأة يحفـــز الـــتحول الـــلا هوائى للبنتاكلوروفينول ، اضافة الجلوكوز تحفز الانهيار الحيوى لمـــركب ٤,٢ – دانيتـــروفينول بواسطة الأكتينومايسنيس وسلالة جانسينوبكتريوم كما أن الـــتولوين ينشـــط انهيار البنزين والبارا – زيلين بواسطة بسيدوموناد (Alvarez and Vogel , 1991).

قـــد يحـــدث العكس حيث أن وسيط ما قد يبطىء انهيار الثانى . هذا تأكد فى خفض الكابـــرولاكتام بواســـطة البنـــزيل أمين فى مزرعة بها نوعان من البكتريا ، والمعدلات المنخفضـــة من استخدام البنتاكلوروفينول بواسطة المزرعة المنماة فى المحاليل المحتوية علـــى الفينول أو 2<4<5 – ترايكلووفينول فإن كلاهما يستخدم كما أن انهيار التركيزات المنخفضـــة من الأسيتات بواسطة سلالة بسيدوموناس يحدث مع الميثلين كلوريد كوسيط . فـــى بعض الحالات فإن الخفض بواسطة مركب واحد فى تمثيل المركب الثانى يحدث فى اســـتخدام متـــتابع للوسائط حيث يختفي واحد ففط بعد أن يتحطم الثانى بشكل كبير أو كليا كمـــا فـــى الـــتحطم المتـــتابع للالكانات المستقيمة بواسطة كلادوسبوريوم ريزينيا . هذا الاستخدام المتتابع يشابه للموجدات الشائعة أن بعض مكونات الزيت أو المخاليط المجهزة من الايدركربونات تنهار بواسطة الكائنات الدقيقة فى المياه الطبيعية والأراضى أو الأغناء قـــبل الأخـــرى ولو أن الاختلافات فى معدلات الاحتفاء فى هذه الحالات يحتمل أن تتكرر ولـــيس دائمـــا نتـــيجة للاختلافات فى المقاومة الداخلية لمختلف الايدركربونات للانهيار الحيوى .

الاســـتخدام المتـــتابع للوســـائط بواســـطة المزارع النقية ما هو إلا نتيجة الديوكسى Diauxie (زيـــادة الحجـــم المـــزدوج) ولقد تأكد ذلك عندما يؤخر وسيط أول استخدام الثانـــى. هـــذا بيـــنما فى الديوكسى فإن الوسيط الأول يستخدم خلال فترة التثبيط الواضح للـــتحول الثانـــى . الديوكسى الذى أعتبر قبلا كمسبب للأقلمة فى مزارع عدد من أجناس البكتـــريا فـــى الوسط الذى يحتوى على تركيزات عالية من الوسائط العضوية وفى بعض الأحيان لوحظت فى المزارع المغناة التى سادت بواسطة أنواع البكتريا الفردية (Gaudy et al., 1964) . الوسائط التى تعضد النمو السريع فى العادة هى التى تستخدم أولا عندما يـــوجد مـــركبات وسائط تعضد النمو فى المزرعة . بالنسبة للجزئيات والتى فيها الأنواع الفـــردية تحـــدث الديوكســـى عند تركيزات عالية من الوسيط فإن المركبين يستخدما فى تـــزامن عندما تكون تركيزاتهما منخفضة . على نفس المنوال واحد من مصادر الفوسفور قـــد تســـتخدم فـــى أفضلية عن الأخر فى العلاقة من النوع الديوكسي كما فى الاستخدام المفضل للفوسفات الغير عضوى عن المثيل فوسفانات بواسطة بسيدوموناس تستوستيرونى . لـــيس من المؤكد ما إذا كان الديوكسى يحدث فى البيئات التى فيها أنواع مختلفة عديدة

وهـــناك ميل أن المركب لا يتحول بواسطة تأثير الديوكسي على نوع واحد والذى سوف يحدث له تمثيل بواسطة النوع الثانى فى هذه البيئات .

تفسيرات تأثير وسيط واحد على الانهيار الحيوى للثانى فى البيئات الطبيعية والملوثة غيـــر معـــروفة لحد كبير وقد تم تناولها بصورة نادرة . أسباب غياب تأثير مركب معين على تمثيل الثانى غير مؤكدة كذلك . غياب أى تأثير فى الطبيعة يحتمل أن ترجع إلى فعل نوعـــين مختلفين يعملا باستقلالية على الوسائط محل الاهتمام . الاثنين قد يعملا باستقلالية إلا إذا كانا محدودين بواسطة بعض العوامل الشائعة (مثل الرعى بواسطة البروتوزوا أو نقـــص الأكســـجين أو المغـــذى غير العضوى) . بالتبادل إذا كان يوجد نوع منفرد يهدم المـــركبين فإن تركيزاتها قد تكون منخفضة جداً للديوكسى حتى تشترك فى العمل . بسبب أن الديوكســـى تتضـــمن خفض تخليق الإنزيمات التى تحفز انهيار الوسيط الثانى حيث أن الأول قـــد حـــدث له تمثيل (Harder et al.,1984) . والديوكسى قد لا يمثل أهمية إذا كانـــت مسارات الهدم لمصدرى الكربون أو الميكانيكيات التى تسيطر على الإنزيمات فى الكائنات الحية لا تتعرض للتحكم بواسطة العمليات الفسيولوجية المرتبطة بالديوكسى .

لقـــد وضـــعت بعض الفرضيات لتمثيل وتفسير وتنشيط الانهيار الحيوى لواحد من المـــركبات بواســـطة المركب الثانى ولكن القليل منها تم تعضيدها تجريبياً . المسبب فى العديـــد مـــن الحالات يتمثل فى الحجم الأكبر للمجموع أو الكتلة الحيوية التى تعلو بسبب مصـــدر الكـــربون الإضـــافى إذا كانت الكائنات الناتجة تستطيع العمل بسهولة على كلا الوسيطين ، النمو على مصدر الكربون الثانى يساعد على تحطم الأول . إذا كان المركب الثانى ينهار بداية بواسطة التمثيل المرافق فإن المركب الأول سيكون مفيداً حيث أن معظم الكـــتلة الحية الكبيرة لخلايا التمثيل المرافق تنتج . فى بعض الحالات إذا كان الكائن الذى يعمـــل علـــى وســـيط واحد خارجى التغذية فإن التنشيط قد ينتج من إخراج عوامل النمو بواســـطة المجمـــوع الـــذى يعمل على الثانى . بالتبادل فإن المركب الثانى قد يكون مفيداً بســـبب أنـــه يحفز الإنزيمات الضرورية للتمثيل الهدمى للجزىء الأخر . يجب أن يكون واحد من مركبى الكيميائيات عند تركيزات أقل من الحد الحرج للنمو الخاص بالبكتريا أو الفطـــريات فإن المركب الثانى قد يعمل كمصدر للطاقة ومن ثم يسهل تحطم آثار الملوث . (Bouwer and Mc Carry , 1984)

لقد زاد الاهتمام لتفسير كيف أن المركبات الثانية تثبط الانهيار الحيوى :

أ – بـــدون شـــك فإن الخفض فى العديد من المواقع عالية التلوث الناتجة من سمية المـــركب الثانـــى مـــن السمية التى تبطىء أو تمنع النمو أو التى تقلل من نشاط الكائنات الدقـــيقة . إذا كان كلا المركبين منفردين كانا عند مستويات أقل من تلك التى تحدث سمية فإن مخلوط المركبين قد تتخطى وتزيد عن الحد المقبول للكائنات الدقيقة النشطة (Smith et al., 1991) .

ب- أحـد الوسائط تتحول إلى نواتج ضارة للمجموع الذى يعمل على المركب الثانى كمـا فـى منـتجات تمثيل ٤- نيتروفينول بواسطة بسيدوموناد الذى يثبط أكسدة الفينول بواسطة البكتريا المختلفة (Murakami and Alexander , 1989) .

ج - دراسات الانهيار الحيوى للوسيطين بواسطة أنواع البكتريا الاثنين بين الكائنات من أجل تركيزات محددة من الفوسفور قد تنعكس فى خفض معدل الانهيار الحيوى لواحد أو لكلا المركبين بالمقارنة بالوسط الذى مع وسيط واحد فقط . نوعى البكتريا تتنافس على الإمداد غير الكافى للعامل المحدد وهذا التنافس ينعكس على التأثير على التحول .

د - على نفس المنوال فإن المنافسة على الأكسجين أو أى مستقبل آخر للالكترون إذا وجد بكمية كافية لاحتياج الميكروبات قد يكون السبب لمادة تقوم الكائنات الدقيقة بهدم مادة واحدة والتى لها تأثير على استخدام الثانية .

هـــ- عدد الخلايا البكتيرية سيكون أكبر إذا يوجد مصدرين للكربون عما هو الحال مــع مصــدر واحــد وهذا المجموع الأكبر سيؤى إلى كشط مكثف فى البيئات التى فيها البروتوزوا نشطة ومخرج هذا الوضع سيكون معدل منخفض أو معدل معقول لحد ما (أو كلاهمـا) للانهـيار الحـيوى للمركب عندما يهدم الوسيط الثانى بواسطة أنواع بكتيرية مختلفة.

و - قـد يكـون نوع منفرد من الكائنات مسئولاً عن الانهيار الحيوى لكلا الجزيئين العضويين فإن التثبيط قد ينتج من كبح التخليق اللاحق للإنزيمات المطلوبة للتمثيل الهدمى لوسيط واحد بواسطة مادة وسيطة تكونت فى التمثيل الهدمى للمركب الثانى (كبح الممثل الهدمـى) ، التثبيط قد يكون بواسطة مركب وسطى للنشاط للإنزيمات الموجودة فعلا أو بواسـطة الـتداخل بواسـطة وسـيط واحد فى الامتصاص بواسطة خلية الوسيط الثانى (Harder and Dijkhuizen , 1982) .

تأثيرات مركب ما على الانهيار الحيوى للمركب الثانى تحدث تكراريا فى العديد من البيـئات . هـذا ولـو أنــه فى عدد من المركبات فإن المجاميع غير المعرفة التى تسبب تحطمهـا وكمية المخاليط الكيميائية والتعميم ما إذا كان سيحدث تأثير أو لا يحدث وما إذا كـان التأثيـر منشط أو مثبط وأسباب التحفيز أو الخفض مازالت غير معروفة بحسم أى مازالت فى مرحلة قبل النضج ..

التنشيط Synergism

العديد من أنواع الانهيار الحيوى تتطلب أكثر من نوع واحد من الكائنات الحية . هذه الـتداخلات قـد تكـون ضرورية لحدوث الخطوة الأولى للتحول أو معدنة المركب وهذه الـتداخلات المختلفة تمثل أنواع عديدة من التنشيط التى فيها يقوم فيها نوعين أو أكثر من الكائنــات بتحويل المركب حيث لا يستطيع نوع واحد القيام بالعمل أو أن العملية يقوم بها

مخلــوط من أنواع متعددة بسرعة أكثر عما هو الحال مع مجموع معدلات التفاعلات التى تتأثــر بكــل من الأنواع المنفصلة . لذلك فإن بعض التفاعلات تحدث فى مخاليط الأنواع وليس فى المزرعة النقية أو تحدث بسهولة أكثر فى رابطة الأنواع المتعددة .

ســوف نتناول أمثلة عديدة عن التنشيط لتوضيح هذه الظاهرة . عزلات أرثروباكتر وستربتومايسيس معاً قادرة لمعدنة مبيد الديازينون ولكن البكتريا وحدها لاتنتج ثانى أكسيد الكــربون مــن هــذا المبــيد الحشرى . مخلوط البسيدوموناس والأرثروباكتر تهدم مبيد الحشــائش ســيلفكس ولا يحــدث ذلك مع كل نوع منفرداً (Ou and Sitta , 1977) . التنشــيط يظهر مع الانهيار الأكثر سرعة لمركب دوديسيل -١- ديكاثركسيلات وهو مادة ذات نشاط سطحى بواسطة مخلوط من نوعى البكتريا عما هو الحال مع كل كائن منفرداً .

لقــد تــم وصف عدد من الميكانيكيات عن العلاقات التنشيطية ولكن بدون شك هناك ميكانيكيات أخرى لم تكتشف بعد :

أ - واحــد أو أكثر من أنواع الميكروبات تعطى فيتامينات B والأحماض الأمينية أو عوامل نمو أخرى لواحد أو أكثر من هذه الكائنات .

ب- أحــد الأنواع ينمو على المركب محل الاختبار ويقوم بإجراء انهيار غير كامل لإنتاج واحد أو عديد من المنتجات العضوية والنوع الثانى يقوم بمعدنة النواتج والاستتراكم ، النوع الثانى ينمو بشكل شائع على مركب وسطى فى التتابع .

ج - النوع الابتدائى الذى يقوم بالتمثيل التصادفى لمركب الاختبار لإنتاج منتج الذى لا يحدث له تمثيل لاحق والنوع الثانى يحطم هذا المنتج . لقد اتضح ذلك مع تحول مركب PCB بــدون أن تتراكم المنتجات العطرية الكلورينية بواسطة نوعى البكتريا واحد يحول PCB إلــى البنــزوات التى تحتوى على الكلورين الأخر يحدث معدنة للكلوروبنزوات (Fava , 1996) . هــذه الميكانيكية تختلف عن الثانى فى نوع نشاط المجموع الابتدائى وحيث أنها قد تستخدم المركب الأصلى كمصدر للكربون اللازم للنمو أو للتمثيل التصادفى فقط .

د - الــنوع الأول يحول الوسيط إلى ناتج تمثيل سام وهذا يعمل على بطىء التحول ولكــن الــتفاعل يــتقدم بسرعة إذا كان الفرد الثانى من الرابطة ذات التأثير المثبط . فقد الســمية هــذا قد يكون فى بعض الأحيان من تتابع استخدام المثبط كمصدر للكربون للنمو ومــن ثــم قد يكون مرادف للميكانيكية (ب) هذا ولو أنه قد يتضمن نقل الأيدروجين بين الأنــواع حــيث الأيدروجــين أو مكافآت الاختزال تتكون بواسطة أحد المجاميع وتستخدم بواسطة الأخر .

العديــد من أنواع البكتريا والفطريات القادرة على هدم السموم تتطلب واحد أو أكثر مــن عوامل النمو . هذه المتغذيات الخارجية لا تنمو على البيئة السائلة مع الوسيط تحت

الاختبار كمصدر منفرد للكربون لأنها تحتاج واحد أو عديد من فيتامينات B والأحماض الأمينية والبيورمات والبيريميدنات أو عوامل نمو أكثر تعقيداً. عدم قدرة الكائن على النمو فى بيئة بسيطة لا يعنى بالضرورة أن الكائن غير ذات أهمية في الطبيعة بسبب أن نسبة مئوية عالية من الكائنات الدقيقة عضوية التغذية فى الأراضى والرواسب والماء تخرج عوامل نمو ومن ثم تسمح بتضاعف المغذيات الخارجية المسئولة عن الانهيار الحيوى . فى هذه البيئات يوجد كلا التكوين المستمر والاستخدام المستمر لعوامل النمو مما يؤدى إلى عائد أو تدفق ثابت للمغذيات الضرورية لتلك المتغذيات الخارجية التى تسكن فيها . فى الحقيقة فإنه قد يوجد نوعين من الكائنات التى يصعب إرضاؤها تصادفيا لأن كل منها يخرج ويزود قريبه أو زميله بعامل النمو المطلوب وهذا يعنى تبادل المنفعة الخاصة بالتغذية ويطلق عليها Syntrophy .

العديد من عوامل النمو مسئولة عن التداخلات التنشيطية ولكن الفيتامينات والأحماض الأمينية فى الغالب تتضمن فى العملية إخراج فيتامين B12 كمثال مطلوبة للبكتريا حتى تنمو على حامض الترايكلورو أسيتيك أسيد منزوع الكلور (Jensen , 1957) وعوامل النمو التى تخرج بواسطة سلالة بسيدوموناس يبدو أنها مطلوبة بواسطة عزلة زانثوموناس كى تنمو وتهدم دودوسيل ترايمثيل أمونيوم بروميد (Dean – Roymond and Alexander , 1977) .

عدد كبير من الجزئيات المخلقة يتحول إلى منتجات عضوية والقليل يحدث له معدنة وقد لا تحدث على الإطلاق . حتى البكتريا الهوائية والفطريات فى المزرعة النقية فى الغالب تحول قليل أو لا تحول مصادرها من الكربون والطاقة إلى ثانى أكسيد الكربون . هذا ولو أن بعض الأنواع فى الطبيعة تقوم بالتمثيل التصادفى مع غيرها التى تستخدم نواتج جيرانها كمصادر للكربون والطاقة للنمو . العديد من الأمثلة موجودة فى الشكل (٦-٧) . النوع الأول فى كل حالة يقوم بتحويل المركب الابتدائى إلى منتج يتراكم فى مزرعة أحد الأنواع ولكن المركب يتحطم إذا كان النوع الثانى موجوداً .

RHODOCOCCUS RHODOCHROUS
ARTHROBACTER SP
$(CH_2)_{11}CH_3$
CH_2COOH
DODECYLCYCLOHEXANE
CYCLOHEXANEACETIC ACID

SO_3H
H_2N
PSEUDOMONAS NO 1
OH
H_2N
COOH
PSEUDOMONAS NO 2
6-AMINOAPHTHALENE-2-SULFONIC ACID
5-AMINOSALICYCLIC ACID

Cl
STRAIN NO 1
Cl
COOH
PSEUDOMONAS SP
4-CHLOROBIPHENYL
4-CHLOROBENZOATE

شكل (٦-٧) : الارتباطات التنشيطية التي تؤدى إلى تحطيم كامل لمركب دودوسيل سيكلو هكسان (Feinberg et al., 1980) ومـــركب ٦- أمينو نفثالين -٢- سلفونيك اسيد (Nortemenn et al., 1986 ومـــركب ٤- كلوروبيفنـــيل Sylvestre et al., 1989) .

الكائـــنات التى تقوم بالتمثيل التصادفى لا تقوم بمعدنة الوسائط العضوية الخاصة بها ومن ثم تكون مسئولة عن تراكم المنتجات العضوية . هذا ولو أن العديد من هذه المنتجات تعتبـــر مصـــادر للكـــربون لكائـــنات أخـــرى وتعضد نموها ولذلك يعتبر التراكم انتقالى Transitory . العديد من الأمثلة موجود فى الشكل (٦-٨) . كل من هذه الأشكال تحصل عليها من دراسات مزارع معرفة . هذا ولو أن نفس الأنواع من العلاقات تحدث بدون شك فـــى الطبيعة ومن ثم فإن المادة الوسطية فى التحول تكون عند مستويات منخفضة أو غير ممكن الكشف عنها فى البيئات الطبيعية والمركب الأصلى يعمل بوضوح بواسطة التمثيل التصـــادفى لإنـــتاج سيكلوهكســـانون والأخير يمكن أن يستخدم كمصدر للكربون بواسطة البكتـــريا الهوائـــية وكتـــتابع فإن سيكلوهكسان يحدث له معدنة فى غياب التربة ورواسب الـــبحار . هذا ولو أن النوع الثانى فى بعض الارتباطات وكذلك النوع الأول قد يعمل فقط بواسطة التمثيل التصادفى ومن ثم تتراكم منتجات الثانى .

$CCl_2{=}ClCH$ —METHYLOCYSTIS→ CCl_3COOH + $CHCl_2COOH$ —XANTHOBACTER→
TCE

Cl–C6H4–CH(CCl_3)–C6H4–Cl —PSEUDOMONAS SP.→ Cl–C6H4–CH_2COOH —ARTHROBACTER SP.→
DDT — 4-CHLOROPHENYLACETIC ACID

$(CH_3CH_2O)_2P(S)$–O–C6H4–NO_2 —PSEUDOMONAS STUTZERI→ HO–C6H4–NO_2 —PSEUDOMONAS AERUGINOSA→
PARATHION

CYCLOHEXANE —PSEUDOMONAS NO. 1→ CYCLOHEXANOL —PSEUDOMONAS NO. 2→

شكل (٦-٨) : ارتباط نوعين والتى فيهما ينمو النوع الثانى على ناتج التمثيل التصادفى لمركب TCE (Uchiyama et al., والددت (Pfaender and Alexander , 1972) والباراثيون وكذلك مركب السيكلوهكسان .

أساس بعض التنشيطات يتمثل فى تحطيم التوكسين الذى يتكون بواسطة من الأنواع . فى بعض تفاعلات الانهيار الحيوى فإن المجموع الذى يعمل على المركب الكيميائى فى الأصلى يكون ناتج تمثيل Metabolite الذي يقوم بتثبيط سواء النوع الابتدائى أو النوع المشترك فى الخطوة الأخيرة فى تتابع التمثيل هذا ولو أنه إذا كان منتج التوكسين له كائن قريبا من ذلك الذى يحطم المثبط فإن النوع الحساس يستمر فى أداء وظيفته دون موارة أو اختباء . فى معظم هذه التنشيطات التى درست فإن النوع الأول يخلق جزىء ضار عليه هو نفسه والنوع الثانى يستخدم هذا المركب كمصدر للكربون والطاقة أو كليهما . هذا بينما النوع الثانى من الكائنات قد يعمل بطريق مختلف لحد ما كما فى تحول ن – (٣,٤ - دايكلوروفينيل) بروبيون أميد (المبيد العشبى بروبانيل) بواسطة فطر بنسيليوم بسكاريوم إلى ٣,٤ – دايكلوروأنيلين وهو المركب الذى يثبط الانهيار الحيوى المتقدم للبروبانيل ولكن السمية تشفى بواسطة جيوتريكوم كانديدم والفطر الذى يحدث ديمرة لمشتق الأنيلين لإنتاج ٣,٣" و ٤,٤" – تتراكلوروآزو بنزين . أنواع الميكروبات التى تمثل مركبات النيترو تنتج النتريت بشيوع وهو سام للعديد من الكائنات الراقية والدقيقة ولكن العديد من البكتريا والفطريات قادرة على تحطم البنزين بواسطة تحويلها إلى أمونيوم ، أكاسيد النتروجين والنتروجين وفى بعض الأحيان نترات .

نقل الأيدروجين بين الأنواع تمثل نوع متميز من التنشيط . فى جزء من هذه العملية فـإن هذا الارتباط يعتمد كذلك على التحطيم والهدم بواسطة النوع الثانى للتوكسين الناتج بواسطة الأول . فى هذه الحالة فإن المثبط هو الايدروجين وهو يمثل من الناحية التمثيلية قـوة اختـزال لا يحـتاج عليها المجموع الابتدائى . التفاعل الذى يجرى بواسطة كل من نوعى البكتريا اللا هوائية هو :

$$2CH_3CH_2OH + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 4H_2$$

$$4H_2 + CO_4 \rightarrow CH_2 + 2H_2O$$

التأثيـر الصـافى لهـذين النوعين من الكائنات يتمثل فى إنتاج الميثان والخلات من الايثانول وسمية الايدروجين للكائن الأول تخفف أو تلطف بواسطة النوع الثانى (Reddy et al., 1972) .

$$2CH_3CH_2OH + CO_2 \rightarrow 2CH_3COOH + CH_4$$

الوسائط الأخرى قد تعمل تنشيطيا بواسطة مخاليط من الكائنات اللا هوائية فى تتابع يتضـمن كذلك بين الأنواع التى تنقل الأيدروجين . لقد وصفت مزاملة أو مرافق بها ثلاثة أنـواع وفـيها يتحول مركب ٣- كلوروبنزوات لا هوائياً إلى الميثان . البكتريا الأخرى تحول :

أ – ٣- كلوروبنزوات إلى بنزوات .

ب- البنزوات إلى الأسيتات والايدروجين وثانى أكسيد الكربون .

ج – H_2 + CO_2 لإعطاء الميثان .

القوة الاختزالية لفقد الهالوجين الاختزالى لمركب ٣- كلوروبنزوات يتأتى من الكائن المسئول عن الخطوة الثانية (Dolfing and Tiedje , 1986) .

الافتراس Predation

أى بيـئة تحـتوى على كثافة عالية من البكتريا أو كتلة حيوية كبيرة للفطريات فى العـادة تحـتوى علـى كائنات دقيقة تعمل كمفترسات أو طفيليات وبعضها يسبب التحلل Lyses هـؤلاء السـكان المفترسـون أو المتطفلون أو التى تقوم بالتحلل قد تؤثر على الانهيار الحيوى الذى يجرى بواسطة البكتريا والفطريات . التأثير يكون فى الغالب ضاراً ولكنه قد يكون مفيداً .

مـن ين المفترسات والطفيليات التى وجد فى الأراضى والرواسب والمياه السطحية والأرضـية هـى البـروتوزا والبكتـريوفاج والفيروسـات التـى تؤثر على الفطريات والميكوبكتـريا والاكراسـياليس والكائـنات التـى تنتج انزيمات تحطم جدر خلايا الفطر

والبكتـــريا ومـــن ثم تسبب تحللها . من هذه المجاميع العديدة معروف فقط أن البروتوزوا تؤثر على الانهيار الحيوى . هذا لا يعنىأن المجاميع الأخرى غير هامة وإنما لم يتحصل على دليل يؤكد دورها بعد .

البـــروتوزوا تتضاعف تقليدياً بواسطة التغذية على البكتريا . فى البيئات التى توجد هـــذه الحيوانات الميكروسكوبية بوفرة فإن رعيها قد يقلل بشكل ملحوظ على عدد البكتريا حيث أن ١٠^٣ وحتى ١٠^٤ من البكتريا قد تستهلك للسماح بانقسام البروتوزوا الفردية . هذا ولـــو أنـــه ليس الأن مقتصراً على قيام البروتوزوا بالتأثير على نشاط البكتريا عن طريق الرعـــى أو التهامها فقط ولكنها قد تسهل تدوير المغذيات غير العضوية المحددة (خاصة الفوســـفور والنتـــروجين أو تخـــرج عـــوامل نمو ضرورية) . فى بعض البيئات تكون البـــروتوزوا ضـــئيلة غير كثيفة وليست نشطة على وجه الخصوص ومن ثم فإن دورها يعتمد لحد كبير على الظروف السائدة .

الرعـــى النشط يتطلب كثافة ضحية أكبر من ١٠^٦ وحتى ١٠^٧ من الخلايا البكتيرية لكـــل ملليلتـــر أو مع البيئات غير المائية لكل سنتيمتر مكعب . تحت هذا الحد الحرج من كـــثافة البكتريا تكون تغذية البروتوزوا غير هامة أو غير منطقية على نفس المنوال عندما يقـــوم الوســـيط بتركيـــزات عالـــية فى المزارع الغنية التى تحتوى على البروتوزوا فإن المفترسات سوف تتغذى على البكتريا لجعل كثافتها أقل إلى حوالى ١٠^٦ خلية لكل ملليلتر . لـــذلك قـــام الـــبعض بافتراض أن ما يقارب واحد بيكوجرام من مصدر الكربون سوف يعضـــد خلـــية بكتيرية واحدة فإن حجم مجموع البكتريا ١٠^٨ بكتريا لكل ملليلتر يتوقع فى البيئة الغنية التى تحتوى على ١٠٠ ميكروجرام من الوسيط العضوى لكل ملليلتر (١٠٠ مللجم / لتر) بدلاً من كثافة الخلية فى بعض الأحيان تكون حوالى ١٠^٦ خلية لكل ملليلتر فقط (Di Geronimo et al., 1979) هذا ولو أن الحد الحرج ١٠^٦ خلية / ملليلتر ليس لـــنوع بكتيـــرى منفـــرد ولكن لكل الضحايا أو الفرائس ومن ثم فإن وفرة نوع منفرد قد تنخفض تحت الحد الحرج عندما يكون نوع آخر على كثافات عالية من الخلايا . كمثال إذا كان النوع (A) موجود عند ١٠^٨ خلية / ملليلتر والنوع (B) عند ١٠^٦ / ملليلتر والنوع (C عـــند ١٠^٣ / ملليلتر فإن الرعى غير الاختيارى سوف يقلل المجموعات الثلاثة لكثافة نهاية حوالى ١٠^٦ / ملليلتر ولكن المخلوط سوف يحتوى على ١٠^٦ (A) ، ١٠^٤ من (B) ، ١٠ من (C.) لكل ملليلتر (Mallory et al., 1983) .

فـــى البيئات التى تكون فيها الميكروبات نشطة ومتوفرة فإن تأثير البروتوزوا يعتمد علـــى معـــدل رعيها ومعدل الانهيار الحيوى أو للتحول الذى يتطور فى توازى مع النمو والتضـــاعف البكتيـــرى . إذا كان الرعى بطىء وتضاعف البكتريا سريع فإن البروتوزوا ســـيكون لهـــا تأثير قليل أولاً تأثير وإذا كان معدل الافتراس سريعا (كالذى يحدث عندما يكـــون مجتمع البكتريا جميعا كبير) ونمو نوع البكتريا الخاص الذى يسبب الانهيار يكون

بطيئاً وهنا قد يكون للبكتريا تأثير كبير . هذا التضاعف البطيء يميز البكتريا التى تنمو علـى تركيز منخفض من الجزيء العضوى وتقليديا عند مستويات أخرى من Ks . عند هـذه التركيزات المنخفضة فإن كثافة النوع الذى يقوم بالانهيار الحيوى قد تنخفض بالرغم مـن وجود الوسيط لوحدة حيث تستطيع الكائنات استخدامه . لقد اتضح ذلك عن طريق ما أسفرت عنه الدراسات من أن البروتوزوا الفطرية أو الطبيعية ليس لها تأثير على معدنة ٤ - نيتـروفينول عند مستويات ٥٠ ، ٧٥ أو ١٠٠ مللجم / لتر فى عينات ماء البحيرة التى حقـنت ببكتـريا كورينيباكتريوم التى تستخدم نيتروفينول ولكنها تحدث خفض ملحوظ فى التحول وتمنع نمو البكتريا عندما يضاف المركب بمعدل ٢٦ مللجم / لتر (Zaidi et al., 1989) . هـذا ولـو أن عـدد كافى من الخلايا قد يقاوم هجوم البروتوزوا ولذلك عندما تنتهـى فتـرة الافتـراس فإن البكتريا ذات مقدرة التمثيل المطلوبة تستطيع النمو وتحطيم المـركب الكيميائـى (Ramadan , et al., 1970) . الرعى النشط ينتهى تقليديا عندما تخفض البروتوزوا كثافة كل البكتريا الحساسة لما يقارب $١٠^{٦}$ خلية / ملليلتر .

كمـا نوقشـت قـبلا فإنه فى مياه المجارى والمياه الغادية الأخرى توجد العديد من البـروتوزوا وعـدد كبير من البكتريا الطبيعية تعمل كفرائس ، فترة الأقلمة قبل الانهيار الحـيوى الفعـال قد تنخفض نتيجة التغذية بواسطة هذه الحيوانات وحيدة الخلية . مرحلة الأقلمـة تدوم طالما كان الرعى أو الافتراس مكثف . بمجرد خفض معدل الافتراس وفى العادة بسبب النقص فى العدد الكلى للبكتريا كى تعمل كفرائس ، الخلايا الباقية من البكتريا القـادرة علـى هـدم المركب الكيميائى محل الاهتمام تبدأ فى التضاعف والفترة النشطة للانهيار الحيوى تبدأ (البحاث Wiggins et al ., 1987) .

علـى العكس فإن البروتوزوا فى بعض الأحيان تنشط النشاط الميكروبى . لقد تأكد هـذا كمثال فى الهدم المحفز للزيت الخام بواسطة مخلوط البكتريا فى وجود ذات الأهداب كولبيبديوم كولبودا . على نفس المنوال فإن التأثيرات التنشيطية على معدل انهيار مكونات النـبات أو مادة خاصة قد لوحظت مع عدد من ذرات الأسواط وذرات الأهداب . السبب الأكثـر قبولاً لهذا التحفيز يتمثل فى إعادة تكوين الفوسفور أو النتروجين أو كلاهما . فى البيـئات التـى تكون فيها تركيزات الفوسفور أو النتروجين غير العضوى منخفضة جداً لدرجة أنها تحدد النمو الميكروبى فإن الفوسفور والنتروجين يتم بناؤها بواسطة البكتريا أو الطحالـب أو الفطـريات والقلـيل يكون ميسرا للأنواع الهامة فى عملية الانهيار الحيوى الخاصـة حـيث يكون معدل التحول الميكروبى منخفض. هذا ولو أن الكائنات التى تقوم بالرعـى أو الافتـراس تسـتهلك جـزء من الكتلة الحيوية الميكروبية وتخرج بعض من الفوسـفور أو النتروجين فى المادة التى تستهلكها . هذا الفوسفور والنتروجين يكون حينئذ ميسـراً للاستخدام بواسطة البكتريا والفوسفور النشطة فى عملية الانهيار الحيوى . إعادة تكـوين الفوسفور والنتروجين هذه تمثل معدنة الفوسفور والنتروجين ويعتقد أنها هامة فى

التربة والمياه العذبة ومياه البحار (Anderson et al., 1986 , Coleet et al., 1970, Johennes , 1980) . تقوم البروتوزوا كذلك بإفراز عوامل النمو حيث أنها تقوم بتناول وهضم البكتريا ومن ثم فإنها قد تحفز الانهيار الحيوى بواسطة المغذيات الخارجية (Huang , et al., 1981) والتى تعتمد على أنواع أخرى للحصول على الفيتامينات والأحماض الأمينية وغيرها من عوامل النمو المستخدمة .

النباتات النامية Growing plants

مع الإنبات تقوم التربة فى الحال وعلى الفور بتحويط الجذور للنباتات النامية وهذا هو المكان الذى يعرف بالريزوسفير وهذه هى المنطقة التى يحدث فيها النشاط الميكروبى المكثف . هذا النشاط تمثل تتابع عدد كبير من البكتريا التى تستخدم المركبات العضوية البسيطة التى تفرز وتخرج باستمرار بواسطة جذور النباتات خلال المراحل النشطة لتطورها . من رؤية المجتمع الكبير من البكتريا النشطة فى عملية التمثيل فى منطقة الريزوسفير ليس من غير المتوقع أن معدلات الانهيار الحيوى (بعض المركبات على الأقل تكون أكثر سرعة فى الريزوسفير عما هو الحال فى المناطق خارج تربة الريزوسفير أو فى التربة الموجودة تحت الخضرة عما هو الحال فى الأرض البور . كمثال فإن معدنة العديد من المواد ذات النشاط السطحى تتراوح من ١,١ وحتى ١,٩ مرة أسرع فى ريزوسفير العديد من النباتات عما هو الحال مع تربة غير الريزوسفير ، كما أن الكثير من بنز (a) أنثراثين والكريسيين وبنزو (a) بيرين ، داينبز (a , h) أنثراثين تختفى من الأراضى ومن ثم تعضد بنجيليات الراى عميقة الجذور عما هو الحال مع تربة الأرض البور (Aprill and Sims , 1990) . بالإضافة إلى ذلك وبسبب أن TCE يتحطم بشكل أكثر سهولة فى الريزوسفير عن تربة غير الريزوسفير فإن استخدام النباتات النامية لتحفيز الانهيار الحيوى للأراضى الملوثة بمركب TCE قد اقترح (Walton and Anderson , 1990) .

فى السنوات القليلة الأخيرة لاقى اقتراب الانهيار الحيوى فى منطقة الريزوسفير الكثير من الاهتمام . السبب فى ذلك إمكانية تضخم المجتمعات النشطة الميكروبية حول الجذور وقيامها بتحطيم السموم . لقد تأكد ذلك من خلال العديد من الدراسات والبحوث . كمثال ما لوحظ من التنشيط فى الانهيار الحيوى للايدروكربونات الأليفاتية بواسطة نمو نجيل الراى (Lolium perenne) وتحطيم النفثالين فى حقل الاختبار بواسطة حشيشة بافلو (Buchloe dectyloides) ومعدنة بنزو (الفا) بيرين بواسطة حشيشة Festuca arundinacal ومركب PCP بواسطة (Agrpyron desortorum) . هذا ولو أنه فى بعض الأحيان يكون وجود النباتات بدون تأثير كما فى حالة انهيار البنزين فى الأراضى المزروعة بالبرسيم .

الانهيار الحيوى اللا نهائى Anaerobic biodegradation

الانهيار الحيوى تحت الظروف الهوائية من الموضوعات التى لاقت الكثير من الاهتمام والتطبيق ولكن فى السنوات الأخيرة بدأ اقتراب التحول اللا هوائى يلقى الاهتمام . أظهرت الدراسات الحديثة أن البكتريا التى تعمل تحت الظروف اللا هوائية Anarobiosis عريضة التنوع ويمكنها أن تحطم العديد من المركبات . العديد من هذه الوسائط يمكن أن تمثل فى وجود الأكسجين وفى الغالب أكثر سرعة ولكنه فى بعض الأحيان يكون أكثر بطئا عما هو الحال تحت الظروف اللا هوائية . مع بعض الجزئيات ولو أن التحولات المعروفة فقط تحدث عندما يكون الأكسجين غير موجود وهذه المركبات تظل ثابتة فى المواقع الهوائية ولكنها تختفى ببطء تحت الظروف اللا هوائية .

بعض البيئات تتسم بخلوها من الأكسجين . فى بيئات أخرى يستنزف الأكسجين بواسطة الميكروبات الهوائية التى تعمل بداية على المواد العضوية . البكتريا الهوائية والفطريات يحدث لها إحلال وتصبح الأنواع القادرة على العمل مع مستقبلات الكترون أخرى هى السائدة ولكن العديد من المواقع تحتوى بكتريا تستخدم النترات أو السلفات والحديد أو ثانى أكسيد الكربون كمستقبلات الكترون . نتيجة لاستخدام المستقبلات غير العضوية تتكون النتروجين والأكاسيد النتروجينية والكبريتيد وأيون الحديدوز أو الميثان . عندما يكون مستوى التلوث عاليا وعندما تكون الملوثات غير عالية السمية على الكائنات الدقيقة فإن العمليات محل الاهتمام يجب أن تكون لا هوائية . ليست هذه التحولات فقط هى الهامة فى الانهيار الحيوى ولكن العديد من تكنولوجيات الانهيار الحيوى صممت على وجه الخصوص لاستثمار الأنشطة اللا هوائية خاصة مع التفاعلات التى تحدث بسرعة عندما يكون النظام خالى من الأكسجين .

الأنواع الفردية من الميكروبات اللا هوائية نادرا ما تقوم بعمل تحول مكثف لمعظم المركبات إلى ثانى أكسيد الكربون . كقاعدة فإن النوع المنفرد يجرى فقط جزء من تتابع الخطوات الضرورية لمعدنة الجزئيات العضوية ولكن الأنواع المسئولة عن التحول الابتدائى توجد تصادفياً مع غيرها من الميكروبات اللا هوائية التى تقوم بإجراء الخطوات الأخيرة . فى بعض الحالات قد تشترك ثلاثة أنواع مختلفة من البكتريا كما هو الحال مع تحطيم ٣- كلوروبنزوات (نوقش قبلاً من التنشيط) . العديد من المركبات تمثل لا هوائيا كما هو موضح فى الجدول (٦-٦) . بعض الكيميائيات ولو أنها تنهار لا هوائيا فى بيئة ما ولكنها لا تهدم فى بيئة أخرى وعلى الأقل فى خلال فترات الاختبار .

جدول (٦-٦) : المركبات التى تنهار تحت الظروف اللا هوائية

Chloroalkanes and Alkenes	Benzoates
Carbon tetrachloride	Benzoate
Chloroform	2-, 3- , and 4- Chlorobenzoate
Vinyl chloride	3,4- and 3,5 – Dichlorobenzoate
1,1,1- Trichoroethane	Toluene
Trichloroethylene	Ethylbenzene
1,1,2- Tetrachlorethane	o- and m- Xylene
Tetttachloroethylene	
	Others
Phenols	Highly chloninated PCBs
Phenol	Dimethyl phthalate
2- and 3- Chlorophenol	Pvidine
2,4- and 2,5- Dichlorophenol	Quinoline
Trichlorophenols	m- and p- Cresol
Tetrachlorophenols	2,4 – D
Pentachlorophenol	2,4,5 – T
2,3 - , and 4- Nitrophenol	Diuron
	Linuron

من الاهتمامات الخاصة المركبات التى تمثل لا هوائيا ولكن ليس بواسطة البكتريا أو الفطـريات عندما يوجد الأكسجين . مع هذه الجزئيات فإن التحولات اللا هوائية فقط هى التـى تؤدى إلى تحطيم الجزئيات ومن ثم تكون أساس عملية المعالجة الحيوية . الوسائط التـى تشـمل PCB's عالي الكلور ، هكساكلوروبنزين ، ٦,٢ – دانيتروتولوين ، ٥,٣ – دانيتروبنـزويك أسيد ، ددت . هناك ميل أن بعض الوسائط التى يعتقد الأن أنها تنهار لا هوائـيا فقـط سـتوجد فى النهاية حدث لها تمثيل بواسطة الميكروبات الهوائية ولكن هذا الاكتشـاف لن يغير من الاستنتاج أن العملية تجرى جيدا عندما لا يكون الأكسجين متوفرا أو متاحا . فى بعض الحالات كما فى حالة هكساكلورو سيكلوهكسان فإن التحول يتقدم مع أو بدون الأكسجين ولكن التحول يكون أكثر سرعة .

ولـو أن بدايـة التمثـيل اللا هوائى لبعض المركبات يتم الكشف عنه فى الحال بعد إدخالهـا فى البيئة المناسبة ، الأقلمة على فترات متناهية فى الطول مطلوبة قبل الاختفاء الملحوظ للأخرى والتى تأكدت . هذه الأقلمة قد تتطلب عدة أشهر وفقد الكلورة الاختزالية

للبنزوات الكلورينية أو البنزينات قد يكون له مراحل أقلمة على امتداد ٦ شهور (Mohn and Tadje , 1992) . فى حالة البنزوات أو ٢ - أو ٣- هيدروكسى بنزوات فإن البيئة اللا هوائية الغنية التى تعمل على هذه المركبات تتطور فقط بعد ١٨ شهر (Sahm et al., 1986) .

السؤال هو هل عملية المعالجة الحيوية تؤدى إلى تراكم المنتجات العضوية كما تأكد فـى حـالات كثيـرة وهـناك ميل أن هذه المنتجات يمكن أن تتحطم هوائيا . لذلك فإن المونوكلوروبنـزين أو المـركبات التـى تتـراكم فى تمثيل PCB's تحت ظروف نقص الأكسـجين يمكـن أن تـتحول هوائـيا (Bedard et al., 1987) . هذه العمليات ثنائية المـرحلتين تتضـمن مـرحلة ابتدائية لا هوائية يتبعها مرحلة هوائية نهائية تمثل الوسائل المشجعة لمعدنة بعض الملوثات الثابتة .

بسـبب السمية على الثدييات وثبات العديد من الجزئيات عالية الكلورين وحساسيتها للبكتـريا الـلا هوائـية فقد تركز الاهتمام على فقد الكلورة الاختزالية التى تمثل خطوات التمثـيل الأولـى والحرجة . فقد الكلورة الاختزالية أو أكثر عمومية فإن فقد الهالوجينية الاختـزالية قـد تـؤدى إلـى إحلال ذرةأو اثنين من الهالوجينات مع واحد أو اثنين من الايدروجيـنات (الشـكل ٦-٩) . فى المعادلة الثالثة فى الشكل (٦-٩) فإن الوسائط تقلـيديا تكون هاليدات الألكيل والهالوجينات تزال من ذرات الكربون المجاورة مع تكوين رابطة زوجية بين أزواج ذرات الكربون . التحول يتطلب نشاط ميكروبى وليس مؤكداً ما إذا كانـت الكائنات الدقيقة تحفز الاختزال إنزيميا أو تنتج مختزلة فقط تعمل لا إنزيميا كى تقـوم بإزالــة الهالوجـين . الكلورة الاختزالية تتأكسد فى الأراضى الفقيرة فى الأكسجين والرواسـب والحمأة وهى مسئولة عن المراحل الابتدائية فى تمثيل PCB's عالية الكلورة والالكالانــات الهالوجينـية والأثيلنـيات (مـثل الكلوروفـورم والمثيل كلوريد والتراى والتتـراكلوروإثيلين) والمبـيدات الكلورينية الثابتة (مثل الددت ، ديلدرين ، توكسافين ، لندين) والجزئيات الهالوجينية الأخرى . فى الغالب فإن العملية تجرى بواسطة مجموع أو مخالـيط البكتريا والمزارع النقية التى يحصل عليها تقليديا بصعوبة إذا لم يكن مستحيل . فـى بعض الحالات فإن تفاعل فقد الكلورة نفسه يعمل كمستقبل للالكترون بما يسمح بنمو الكائن .

A. REMOVAL OF ONE CHLORINE

$$\text{3-chlorobenzoic acid (COOH, Cl)} \xrightarrow{2H} \text{benzoic acid (COOH)} + HCl$$

$$ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{2H} ClCH_2CH_3 + HCl$$

B. REMOVAL OF TWO CHLORINES

$$ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{2e^-} H_2C{=}CH_2 + 2Cl^-$$

شكل (٦-٩) : فقد الهالوجينية الاختزالى التقليدى

الإمداد غير الملائم لمستقبلات الالكترون فى الغالب تحدد التحولات اللا هوائية . هذا ولـــو أن بعض مجتمعات الكائنات الدقيقة اللا هوائية تكون قادرة على النترات أو السلفات أو ك أ٢ / بيكـــربونات أو الحديــديك كمستقبلات للالكترون لتحطيم المركبات التى تقوم بهـــدمها . على سبيل المثال فإن مخلوط الكائنات الدقيقة وجدت قادرة على هدم البنزوات ومركب ٤- كلوروبنزوات لا هوائياً ولكن إذا كانت النترات فقط موجودة (Genthner et al., 1989) . هـــذه الـــتفاعلات لا تحطم الجزيئات العضوية فقط ولكنها تختزل مستقبل الالكتـــرون النتـــرات أو السلفات و ك أ٢ / بيكربونات إلى النتروجين وأكاسيد النتروجين والسلفيد والميثان على التوالى . إذا كانت جميع مستقبلات الالكترون الثلاثة توجد تصادفيا فـــإن النترات كخاصية يمثل فى البداية ثم تختفى واختزال السلفات يتبعها ثانية وفى النهاية يـــتكون مـــن الميثان من ثانى أكسيد الكربون . الحديديك قد يعمل كمستقبل للالكترون بما يسمح لبعض الكائنات كى تؤكد البنزوات والفينول والعديد من المركبات العطرية البسيطة الأخرى والفينيل كلوريد لا هوائيا (Lovelyet al., 1981) . لقد اتضح أن بعض أنواع البكتريا قادرة كذلك على استخدام حامض الدبال كمستقبل للالكترون فى غياب الأكسجين . هذا ولو أن السلفات فى بعض الأحيان قد يثبط التحولات اللاهوائية وكمثال فقد الهالوجينية الاختزالـــى للمـــركبات العطـــرية والنترات قد يكون لها تأثيرات ضارة . هذا فإن إمداد الســـلفات والنتـــرات فـــى البيـــئات اللا هوائية فى الغالب تكون محدودة وتكوين الكميات الإضـــافية تتطلب كائنات هوائية حيث أنه إذا تم استنزاف الإمداد كما يحدث عندما تكون الكمـــية سهلة التيسر من الكربون فى موقع ما يكون كبيراً ومن ثم فإن التحول اللا هوائى قد يتوقف .

البحوث الحديثة أفشت سر المقدرة غير المميزة للكائنات اللا هوائية كما فى الدراسات السابقة لانهيار العديد من الملوثات وهذه البكتريا قد تكون هامة بوجه خاص مع المركبات التى لا تمثل بواسطة الميكروبات الهوائية . فى معظم الحالات تحصل على هذه التقارير من البحوث على المزارع النقية وليس من البيئات الطبيعية أو الملوثة ومن الشائع حدوث الانهيار مع النترات والسلفات والحديديك وفى بعض الأحيان ثانى أكسيد الكربون كما تتطلبها مستقبلات الالكترون . بسبب أن إمداد النترات والسلفات على وجه الخصوص وفى معظم البيئات اللا هوائية محدودة لذلك فإن درجة هذه التحولات فى الطبيعة تبقى غير مؤكدة . هذه التحولات اللا هوائية تأكدت مع البنزين فى غياب رواسب القاع فى وجود السلفات وثانى أكسيد الكربون والحديديك كمستقبلات للالكترون ، التولوين والزيلينات فى المنطقة الصلبة تحت الماء والمياه الأرضية مع الإمداد بالنترات أو السلفات ، النفثالين فى عواميد الرواسب فى وجود النترات ، والبرستان فى رواسب الطبقة الصلبة تحت الماء فى وجود النترات ، بعض الألكانات فى المزارع الميكروبية المقواة بالسلفات أو النترات ولدرجة محدودة الميثيل نافثالينات ، البيفينيل والانثراكونيون فى المزارع الغنية (Genthner et al., 1997) .

هذا ولو أن العديد من الجزئيات العضوية تظل ثابتة فى البيئات اللا هوائية سواء كانت طبيعية أو ملوثة . بعض من هذه المركبات معروف عنها أنها قابلة للانهيار أو يحدث لها تمثيل فى الطبيعة أو فى بعض المواقع الملوثة لأسباب غير واضحة والتحولات ليست كما يحدث بسبب ندرة توزيع الكائنات الدقيقة أو لغياب مستقبلات الالكترون المناسبة ، الإمداد المحدود للنترات والسلفات فى البيئات ناقصة الأكسجين ، التوكسينات توجد فى مواقع فردية ، أو أن الحاجة للأكسجين ليس كمستقبل للالكترون ولكن بسبب أن الأكسجين مادة متفاعلة فى خطوة الأكسدة الفعلية . العديد من المركبات التى سجل أنها تقاوم الانهيار اللا هوائى مدونة فى الجدول (٦-٧) . فى هذه الأمثلة فإن بعض التحول وليس المعدنة قد تحدث أو يتقدم التفاعل إذا كانت الفترات طويلة بما فيه الكفاية حتى تحدث الأقلمة . مازالت التفاعلات بطيئة أو غير كاملة .

جدول (٦-٧) : المركبات المقاومة للانهيار اللا هوائى

Compounds	Reference
Benzene	Langenhoff et al., (1996) , Ball and Reinhard (1996)
Three – to five – ring PAHs	Holliger and Zehnder (1996) , Genthner et al.,(1997)
Benzothiophene , benzofuran	Licht et al., (1996)
Anthracene	Bauer and Gapone (1985)
2-and 4- Chlorobenzoate	Horowiz et al., (1983)
Chlorobenzene	Acton and Barker (1992)
Aniline , 4- toluidine	Hallas and Alexander (1983)
1- and 2- Naphthol , pyridine	Fox et al., (1988)
3,3'- Dichlorobenzidine	Boyd et al., (1984)
Saturated alkanes	Zehnder and Svensson (1986)

REFERENCES

Acton, D.W., and Barker, J.F., J. Contam. Hydrol. 9, 325-332 (1992).

Anderson, O.K., Goldman, J.C., Caron, D.A., and Dennett, M.R., Mar. ecol. : Perog. Ser. 31, 47-55 (1986).

Bossert, I., and Bartha, R., in Petroleum Microbiology (R.M. Arlasd, ed.), pp. 435-473. Macmillan, New York, 1984.

Burkholder, P.R., in "Symposium on Marine Microbiology (C.H. Oppenheimer, ed.) pp. 133-150. Thomas, Springfield, IL, 1963.

Cole, C.V., Elliott, E.T., Hunt, H.W., and Coleman, D.C., Microb. Ecol. 4, 381-387 (1978).

Daufghton, C.G., Cook, A.M., and Alexander, M., Appl. Environ. Microbil. 37, 605-609 (1979).

Dauh-Yentumi, S., and Kuwatsuka, S., Soil Sci. Plant Nutr. 26, 541-549 (1980).

Egli, T, Adv. Microb. Ecol. 14, 305-386 (1995).

Epuri, V., and Sorensen, D.L., in "Phytoremediation of Soiul and Water Contaminants" (E.L. Kruger, T.A. Anderson, and J.R. Coats, eds), pp. 200-222. Amnerican Chemical Society, Washington, Dc, 1997.

Fava, F., Chemosphere 32, 1477-1483 (1996).

Fox, P., Suidan, M.T., and Pfeffer, J.T., J. Water Pollut. Control. Fed. 60, 86-92 (1988).

Genthner, B.R.S., Priced, W.A., II, and Pritchard, P.H., Appl. Environ. Microbial. 55, 1472-1476 (1989).

Gunther, T., Dornberger, U., and Frische, W., Chemosphere 33, 203-215 (1996).

Hallas, I.E., and Alexander, M., Appl. Environ. Microbial. 45, 1234-1241 (1983).

Hess, T.F., Schmidt, S.K., Siulverstein, J., and Howe, B., Appl. Environ. Microbial. 56, 1551-1555 (1990).

Jobson, A., McLaughlin, M., Cook, F.D., and Westlake, D.W.S., Appl. Microbial. 27, 166-171 (1974).

Johannes, R.E., in Advances in Microbiology of the Sea (M.R. Droop and E.J.F. Wood, eds), Vol. 1, pp. 203-213. Academic Press, London, 1968.

Klecka, G.M., and Maier, W.J., Biotechnol. Bioeng. 31, 328-333 (1988).

Knaebvel, D.B., and Vestal, J.R., Can. J. Microbiol. 38, 643-653 (1992).

Lewis, D.L., Freeman, L.F.,III, and Watwood, M.E., Environ. Toxicol. Chem. 5, 791-796 (1986).

Lovley, D.R., Woodward, J. C., and Chapelle, F.H., Appl. Environ. Microbial. 62, 288-291 (1996b).

Mallory, L.M., Yuk, C.S., Liang, L.N.,and Alexander, M., Appl. Environ. Microbial. 46, 1073-1079 (1983).

Murakami, Y., and Alexander, M., Biotechnol. Bioeng. 33, 832-838 (1989).

Nelson, M.J.K., Montogomery, S.O., O'Neill, E.J., and Pritchard, P.H., Appl. Environ. Microbial. 52, 383-384 (1986).

Nortemann, B., Baumgarten, J., Rast. H.G., and Knackmuss, H.J., Appl. Environ. Microbial. 52, 1195-1202 (1986).

Owens, J.D., and Legan, I.D., FEMS Microbiol. Rev. 46, 419-432 (1987).

Painter, H.A., Denton, R.S., and Quarmby, C., Water Res. 2, 427-447 (1968).

Parr, J.F., and Smith, S., Soil Sci. 118, 45-52 (1974).

Qiu, X.,Leland, T.W., Shah, S.I., Sorensen, D.L., and Kendall, E.W., in "Phytoremediation of soil and Wat3er Contamiants" (E.L. Kruger, T.A. Anderson, and J.R. Coats, eds.), pp. 186-199. American Chemical Socety, Washington, DC. 1997.

Ramadan, M.A., El-Tayeb, O.MN., and Alexander, M., Appl. Environ. Microbill. 56, 1392-1396 (1990).

Rubin, H.E., Subba-Rao, R.V., and Alexander, M., Appl. Environ. Microbial. 43, 1133-1138 (1982).

Steffensen,W.S., and Alexander, M., Appl. Environ. Microbial. 61, 2859-2862 (1995).

Sylvestre, M., Masse, R., Ayotte, C., Messier, F.,and Fauteux, J., Appl. Microbial. Biotechnol. 21, 192-195 (1985).

Tiedje, J.M., Fries, M., Chee-Sanford, J., and Cole, J., in Trans. 15th World Congr. Soil Sci., Vol. 4a, pp. 364-374, 1994.

Walker, A., Proc. Br. Crop. Prot. Conf. Weeds, 13th, 1976, vol. 2, 635-642 (1976).

Zaidi, B.R., Murakami, Y., and Alexander, M., Environ. Sci. technol. 23, 859-863 (1989).

الباب السابع

التنبؤ بنوعية وخصائص منتجات عمليات الانهيار الحيوى

الأسـباب العملـية التى تستدعى الحاجة لمعلوماتية عن نواتج الانهيار الحيوى سبق الإشـارة إلـيها عند تناول تأثير التركيب الكيميائى على الانهيار الحيوى . لقد ذكرنا أنه يوجد العديد من الأسباب العملية التى تقع وراء اقتراب التنبؤ بما إذا ما كان مركب خاص قابـل للانهـيار الحيوى وإذا حدث ذلك ما هى المركبات التى تتكون ؟ السبب الأول عند تطوير مركبات جديدة للاستخدام الصناعى يكون من الأهمية معرفة ما إذا كان المركب أو قسـم الكيميائـيات سوف يظل ثابتاً أو يتحول إلى منتجات سامة فى الطبيعة وما إذا كان للمـركب مشـاكل علـى الصـحة العامـة والبيئة . هذا بسبب أن تخليق وتقييم الفاعلية للكيميائـيات علـى الغـرض المستهدف وكذلك تقويم المخاطر مكلفة للغاية ومن ثم فإن الباحثـين فـى الصناعة يميلون لتجنب هذه التكاليف الباهظة لمختلف الأنشطة عن طريق معـرفة مـا إذا كانـت المادة تحت التطوير ستظل ثابتة أو تتحول إلى مواد وسيطة غير مرغوبة . السبب الثانى أنه فى سبيل الحصول على المركب الأقل تكلفة مع تحقيق الفاعلية يجـب تخطـى مـنطقة الكيميائيات ذات المشاكل كأن يكون المدير المسئول عن الموقع الملـوث متأكداً فى أن المعالجة الحيوية سوف تعمل وأن تنظيف الموقع بهذه التكنولوجيا غيـر المكلفـة نسبياً سوف يسفر عن منتجات غير سامة فقط وإذا لم يتأكد فى ذلك عليه اللجـوء للتكنولوجـيات المكلفة . السبب الثالث أنه فى الدول التى تشترط الحصول على مـوافقة الهيئات التشريعية قبل الإنتاج التجارى للكيميائيات الجديدة خاصة تلك المركبات التى سوف تدخل فى النهاية إلى الأراضى والمياه والصرف وتصل للمنطقة الصلبة تحت المياه. لذلك يكون اتخاذ القرارات ليس من السهولة بمكان إذا لم نعرف ما إذا كان المركب الكيميائـى محل الاهتمام سوف يظل ثابتاً أو سوف يتحول إلى سموم تحدث أضراراً على الإنسان والحيوانات أو النباتات . لقد أصبح التنبؤ من أصعب الأمور بسبب معرفة ملايين المـركبات العضوية وكذلك معرفة العديد من الأقسام المختلفة للكيميائيات ونقص الاهتمام بالميكروبيولوجـى والكيمياء الحيوية والتوكسيكولوجية لجميع المركبات أو تقليل من هذه الأقسام .

التنـبؤ بمـا إذا كان المركب قابل للانهيار الحيوى Biodegradable ليست بنفس المعنـى أن المـركب يـنهار حيوياً Biodegraded . مع المركب الذى يمكن أن يمثل بواسـطة الكائنات الدقيقة وحتى يتحول فعليا فإن الكائنات الدقيقة المناسبة يجب أن تكون موجـودة عند الموقع كما يجب أن يتوفر المواد المغذية غير العضوية (وقد تكون عوامل

النمو) ، كما يجب أن يكون المركب فى صورة قابلة للانهيار الحيوى (مثل الامتصاص ، العــزل أو الوجود فى NAPL مما يجعله غير ميسر لحد كبير) ، كما يجب ألا يحتوى الموقــع علـــى مواد سامة تضر بالنمو والنشاط الميكروبى ، كما يجب أن يكون التركيز أعلى فى المستوى الحرج إذا كان هذا الجزىء يعمل على المجاميع التى تستخدم كمصدر للكربون والطاقة .

فى عملية المعدنة Mineralization فإن الوسيط يتحول فى النهاية إلى منتجات غير عضـــوية وكتلة حيوية ميكروبية ومواد بوليميرية غير موصفة جيداً ويعتقد أنها غير ذات أهمـــية مـــن الناحـــية التوكسيكولوجية . هذا ولو أن بعض من المواد الوسيطة فى تتابع المعدنـــة قد تخرج وتبقى لبعض الوقت خارج الخلايا أو هيفات النوع النشط . فى التمثيل المرافق أو التصادفى فإنه على العكس فإن المنتجات غير العضوية لا تتكون بوجه عام أو علـــى الأقـــل لا تتكون فى البداية كما أن الكربون فى الوسيط لا يغرس فى الكتلة الحيوية وفى هذه الحالات فإن المواد الوسيطة ذات الأوزان الجريئية القليلة والمنتجات تخرج وقد تظـــل ثابتة لبعض الوقت . من منتجات عملية التمثيل التى تتكون وذات الصلة بالبيئة تلك التى يحدث لها :

أ – إخراج .

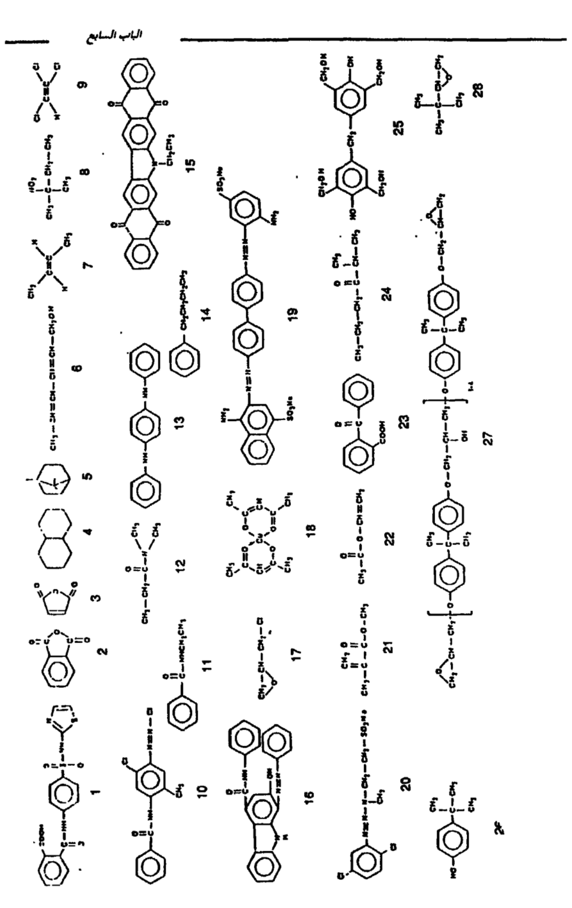
ب– تظل ثابتة لفترة معقولة من الوقت .

ج – تصل بتركيز قد يكون له أهمية بيئية أو توكسيكولوجية .

د – معروف عنها أنها سامة أو أن سميتها لم تحدد بعد .

على العكس فإن المادة الوسيطة التى تبقى داخل الخلية والتى لا تظهر فى تركيزات عالية بما فيه الكفاية ، لا تظل ثابتة لمدة كافية لتظهر مؤثرة فى تعرض المجاميع الفردية الحساسة أو معروف عنها عدم السمية وليست ذات صلة وثيقة بالنواحى البيئية .

بسبب نقص الدليل على إخراجها فإن منتجات العديد من التفاعلات الإنزيمية والعديد مـــن الدراسات الإنزيمية والبيوكيميائية لن نتناولها فى المناقشة فى هذا المقام . فى رؤية الأهمـــية البيئـــية فـــإن المعلومات من الدراسات على الكائنات الدقيقة المفردة فى بعض الأحـــيان قد لا تكون وثيقة الصلة بالنواحى التوكسيكولوجية أو البيئية لأن المنتجات التى تـــتكون فـــى هذه المزارع حتى لو تكونت ووصلت لتركيزات عالية نسبيا ولا تظهر أبدا بمســـتويات يمكـــن الكشـــف عنها فى الطبيعة لأن الكائنات الأخرى التى تسكن فى نفس الموطن تحطم هذه المنتجات بالسرعة التى تتكون بها .



شـكل (٧-١): المـراتب الخاصة بالكيميائيات التي يمكن أن يكون لها أهمية بيئية (مأخوذة من (Boethring et al., 1989

الكيمـياء الحيوية وفسيولوجيا الميكروبات وعلم الصيدلة تقدم معلومات عن منتجات العديـد من تتابعات التمثيل والتحول التى تحفز بواسطة الإنزيمات الفردية . الوسائط فى هـذه الحـالات هـى السـكريات والأحمـاض الأمينـية والبيورنـيات والبيريميدينات والأوليجوميـرات والبوليمرات (مثل السكريات العديدة والبروتينات والأحماض النووية) والأحمـاض العضـوية وإسـترات الفوسـفات والمـواد الصيدلانية ولكن القليل من هذه المـركبات هامـة مـن الرؤية التوكسيكولوجية . الدراسات المرجعية ذات الصلة الوثيقة بعملـيات الانهـيار الحيوى والمعالجة الحيوية تناولت مركبات مختلفة فى دراسات على المبـيدات والنواتج البترولية والمواد ذات الجذب السطحى ومكونات المنظفات والمذيبات والمـواد التـى تخلـق من قبل صناعة الكيميائيات . من المخرجات ذات الصلة الوثيقة بالموضـوع المنـتجات وتـتابعات التفاعلات التى وجد أنها تحدث فى الأراضى والمياه السطحية والأرضية والرواسب ومياه الصرف .

الأمـثلة عن بعض مراتب المركبات التى هى أو ستصبح ذات أهمية بيئية موضحة فـى الشـكل (٧-١) . التنوع فى التراكيب تأكد فى الحال ومن ثم لابد أن يكون هناك تنوع فى نواتج ومسارات التمثيل .

فى بعض الأحيان يكون من السهل التنبؤ بالذى لا يحدث عما هو الحال ما هو حادث فعـلا . كمثال الانقسام الاختزالى المباشر للشق – ك يد٢ – ك يد٢ – للجزىء للحصول علـى مجامـيع مثيل (– ك يد٣) والانقسام الهوائى لحلقة البنزين بدون التكوين المسبق للمـادة الوسـيطة الهيدروكسـلة غير محتمل الحدوث . هذا ولو أن عدد كبير من أنواع التفاعل تم معرفته وهذه قد يستفاد معها كدلائل لأغراض التنبؤ .

ولو أن تفاعلات الانهيار (مثل تلك التى تؤدى فى النهايه الى جعل الجزىء بسيطا ، لـذلك فـإن اسـتبعاد الإضافات وتفاعلات الاقتران والاوليجوميرية والبوليميرية) عديدة ومتبايـنة ودورهـا علـى نفس الضرورة فى البكتريا والفطريات التى تستخدم المركبات كمصادر للكربون والطاقة للنمو . التفاعلات تحول الجزئيات الى وسائط فى العمليات بين الخلـوية التى تولد الطاقة أو تكون بادئات لتخليق مكونات الخلية . ولو أن هذه التفاعلات ليسـت لها دور فى البكتريا والفطريات التى تقوم بالتمثيل التصادفى للمركبات فإن العديد مـن تفـاعلات التمثيل التصادفى تحاكى خطواتها تلك التى تؤدى فى النهاية إلى مسارات وتتابعات تقدم الطاقة والبادئات للتخليق الحيوى ومن ثم يمكن تمثيلها على النحو التالى :

- الـنمو – المـرتبط بالانهـيار الحيوى يمكن تمثيله مع الوسيط (A) فى التتابع التالى:

$$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow\rightarrow\rightarrow CO_2 + energy + cell\ C$$

مع الميكروبات اللا هوائية فإن ثانى أكسد الكربون والميثان قد تتكون فى هذا التتابع ومن ثم تخرج مركبات ذات أوزان جزيئية منخفضة تميز التخمر البكتيرى ويمكن الكشف عـــنها . إذا كـــان تحول الوسيط (A) نتيجة للتمثيل المرافق فإن التتابعات يمكن أن تكتب بواحدة من الآتى :

$$A \rightarrow B$$

$$A \rightarrow B \rightarrow C$$

$$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$$

المنتج النهائى لنشاط المجموع الذى يقوم بالتمثيل المقارن قد يستخدم بسرعة أو ببطء بواسطة كائنات أخرى أو قد يظل ثابتاً لبعض الوقت بسبب عدم وجود كائنات دقيقة أخرى نشطة عليها أو عدم وجود ميكانيكية لا حيوية كى تهدمها وتجعلها تختفي .

عـــندما نأخـــذ فى الاعتبار أنواع ومنتجات التفاعل فى خطوات التمثيل الأولى كما سيوضـــح فـــيما بعـــد يجـــب أن يظل فى الأذهان أن عدد الوسائط (التى يرمز لها A) عـــريض ولو أن عدد الإنزيمات صغيراً (غير معروف كل على حدة) وهذه الإنزيمات تحفـــز تكـــون سلسلة عريضة من المنتجات (يرمز لها B , C , D) . أنواع التفاعلات تمـــثل أن العـــدد الصغير من الإنزيمات التى تكون التتابع التمثيلى . فى البيئات الطبيعية علـــى عكـــس المـــزارع الميكروبية فى المعمل لا يعرف ما إذا كان المركب الوسيط أو الوسائط تمثل :

أ – مادة وسيطة تنتج بواسطة الأنواع التى تحطم الجزىء .

ب– مـــادة وســـطية أو منـــتج نهائـــى ينـــتج من أفعال المجاميع التى تقوم بالتمثيل التصادفى.

لـــذلك فإنـــه فى البيئات الطبيعية أو الملوثة يكون من غير الواضح ما إذا كان نوع الـــتفاعل يمـــثل خطـــوة هامة فى سلاسل العمليات فى خلايا الكائنات الحية التى تستخدم المركب للنمو أو للتحول المنفرد التى يمكن للكائن القيام به على الجزىء .

للتبســـيط تســـتخدم المختصـــرات R , ALK , Ar للتعبير عن الأريل (العطرية) والالكـــيل (أليفاتية) وبعض الأجزاء الأخرى من الجزىء الوسيط . لتوصيف المنتجات التـــى يكشف عنها فى التربة والرواسب والصرف (الماء العادم) والماء الأرضى والماء الســـطحى والعيـــنات مـــن ذلك المصدر فى المعمل أو فى المزارع الميكروبية (نقية أو مخلوطة) تستخدم الرموز mc , sw , gw , sd , so . فى بعض الحالات التى يكون فيها التمثيل اللا هوائى هاماً يستخدم الرمز an .

فـــى انهـــيار المركبات المدونة بواسطة كائن دقيق فإنه قد تخرج أو لا تخرج على الإطـــلاق المنـــتجات المـــتوقعة وهـــذه المنتجات إذا تكون أى منها سوف يوجد فى بيئة المـــزرعة يعتمد على الصفات الفسيولوجية وخصائص النوع الخاص من الكائنات وكذلك الظـــروف البيئـــية . وجود أو غياب الأكسجين عامل رئيسى فى تحديد هوية وخصائص ونـــوع المنتجات بالإضافة إلى ذلك واعتماداً على أى الكائنات الدقيقة التى توجد ووفرتها النسبية ونشاطها فإنه سوف تنتج منتجات مختلفة وتتراكم وتظل ثابتة فى البيئات الطبيعية المخـــتلفة والملـــوثة ونظـــم المعاملـــة ومواقع المعالجة الحيوية أو المزارع المختلطة أو المجمـــوع الميكروبـــى . المنـــتجات والمسارات التى نتناولها فى هذا المقام لتوضيح ماذا يحـــدث ، المجاميع فى البيئة ونظام المعاملة أو المزرعة والعوامل اللا حيوية عند الموقع الذى يؤثر على الكائنات الدقيقة والأكسجين بوجه خاص سوف تحدد ما هو موجود فعلاً .

معظـــم تفـــاعلات الانهـــيار (التى لا تتضمن الإضافة والاقتران والأوليجو ميرية والبوليميرية) تتضمن :

أ – الإضـــافة للوسيط مجموعة الايدروكسيل OH والايدروجين H من الماء ، H٢ أو ٢ بروتون ، أكسجين أو ½ أ٢ .

ب– إزالة الماء ، H٢ أو Hx حيث x تمثل بعض الإحلالات .

الاخـــتلافات فيما بين أنواع التفاعل والتى سوف نتناولها فيما بعض ليست فى العادة اخـــتلاف فـــى طبـــيعة الخطوة التى تحفز بواسطة الإنزيم لأن هذه الخطوات من الناحية التقلـــيدية مـــا هـــى إلا اضافات أو ازالة . تركيب المركب الوسيط هو الذى يحدد حدوث إضـــافة له أو إزالة منه . تضاف مجاميع H , H OH٢ أو أ٢ أو تزال مجاميع H , OH أو H٢ مـــن الوســـيط فى عملية الانهيار . مجاميع H , H OH٢ أو أ٢ قد تعمل مباشرة على الجزىء أو قد تعمل بإزالة مكون الإحلال وكمثال مجاميع OSO٣H ، CL , NO٢ ، NH٢ أو H٢OPO٢. فـــى العادة فإن الموقع الذى تغرس فيه أو تزال مجاميع O٢H , H أو OH متخصـــص وقابـــل للتنـــبؤ ولكن فى بعض الأحيان يضاف OH أو ½ أ٢ إلى الجـــزئيات العطرية ويكون الموقع غير متخصص أو لا يمكن التنبؤ به . فى الغالب فإن إضـــافة أو غـــرس O٢OH , H , H تؤدى إلى انفراد أيون غير عضوى مثل الأمونيوم والنتـــريت والكلوريد والسلفيت والسلفات أو الفوسفات من الوسيط العضوى . هذا ولو أنه أحيانا يؤدى الإدخال إلى تكوين منتجات عضوية فقط .

المركبات العطرية وأحادية ومتعددة الحلقات : الهيدروكسلة وتكوين الكيتون

الخطـــوة الابتدائـــية أو المبكـــرة كثيرة الشيوع وفى بعض الأحيان قد تكون الخطوة الوحيدة تتمثل فى تحول المركب الوسيط إلى الناتج المقابل الايدروكسيلى أو الكيتونى . فى

الحقـيقة يبدو أن إنزيمات الهيدروكسلة غير مميزة أو غير شرعية Promiscuous حيث تعمـل علـى العديـد مـن أنواع مختلفة من التفاعلات وفى الغالب على مواضع عديدة علىجـزىء منفـرد يبدو أن نوعى التفاعل تحدث . أحد هذه الإنزيمات يعمل على تمثيل لاحـق للجزىء مما يؤدى إلى منتج حلقة البنزين أو انقسام واحدة من حلقات PAH وفى هـذه العملـيات يعمـل الإنـزيم على وسائط خاصة وعلى مواضع خاصة على المركب الوسـيط. التفاعل الثانى ما هو إلا هيدروكسلة غير متخصصة (تؤدى فى بعض الأحيان إلـى تكـوين الكيتون أو الكينون) والإنزيم يحفز التفاعل الذى يضيف OH إلى واحد أو أكثر من المواضع العديدة على الوسيط .

جدول (٧-١) : المواد الوسيطة ومنتجات الهيدروكسلة والتفاعلات التى تؤدى للكيتونات

Substrate	Products	System[a]	Reference
Acenaphthene	1-Acenaphthenol, 1- acenaphthenone	Mc	Komatsu et al.(1993)
Anthracene	Anthracene trans – 1,2-dihydrodiol , 9, 10 –anthraquinone	Mc	Bezalel et al. (1996)
Benzene	Phenol, hydroquinone	Mc	Burback and Perry (1993)
Carbofuran	3- Hydroxycarbofuran ,3-ketocarbofuran	So	Johnson and Lavy (1995)
Chlorobenzene	4-Chlorophenol	Mc	Burback and Perry (1993)
Chrysene	Trans -1,2-Dihydroxy-1,2-dihydrochrysene	Mc	Kiehlmann et al. (1996)
Dibenzothiophene	Ds-1,2-Dihydroxy -1,2-dihydrobenzothiophene	Mc	Resnick and Gibson (1996)
Ethylbenzene	4- Ethylphenol	Mc	Burback and Perry (1993)
Fluorene	9-Fluorenol , 9- fluorenone	Mc	Bezalel et al. (1996)
Halogenated phenols	Corresponding catechols	Mc	Hofrichter et al. (1994)
Naphthalene	1-Naphthalenol	Mc	Liu et al. (1992)
Phenanthrene	Phenanthrene ds -3,4-dihydrodiol	Sd	MacGillivray and Shiais (1994)
Pyrene	Pyrene ds and trans -4,5- dihydrodiol and 1,4- and 1,8- dihydroxypyrene	Mc	Bezalel et al. (1996), Cullen et al.(1994), Lambert et al.(1994)
1,2,3-Trichlorobenzene	2,3,4- and 2,3,5- Trichlorophenols	Mc	Sullivan and Chase (1996)
P- Xylene	3,6-Dimethylcatechol	Mc	Arcangeli and Arvin (1995)

[a]Explained on p. 198.

Mc = مزرعة ميكروبية مختلطة So = تربة Sd = رواسب القاع .

مــن الــتفاعلات الممثلة المنشورة حديثا تلك الموضحة فى الجدول (٧-١) . من الشــائع أن يكــون المنتج ديهيدروديول وهو المركب الذى يوجد فيه مجموعتان من OH وفــى العادة على ذرات الكربون المجاورة . ولو أن منتجات هذه الأنواع توجد باستمرار فــى المــزارع النقية والمختلطة للبكتريا والفطريات وكذلك فى المزارع الغنية فإنها قد لا يكشــف عــنها بواسطة تحليل البيئات الطبيعية أو الملوثة لأنها تتفاعل لا حيويا مع المواد الدبالية أو الغروية لإعطاء معقدات أو تنهار لاحقا وأكثر بواسطة الكائنات الدقيقة الأخرى.

جدول (٧-٢) : المواد الوسيطة ونواتج الهيدروكسلة والتفاعلات التى تؤدى إلى تكوين الكيتونات والكوينونات

Substrate	Products	System	Reference
Benzo(a) pyrene	Ds-9,10-Dihydroxy – 9,10-dihydr. benzo(a) pyrene	Mc	Gibson et al.(1975)
Benzoic acid	3-Hydroxybenzoate	Mc	Wheelis et al.(1967)
Biphenyl	2,3-Dihydroxybiphenyl	Mc	Gibson et al.(1973)
3-Chloroaniline	2-Amino-4- chlorophenol	Ms	Fletcher and Kaufman (1973)
Chlorobenzene	3-Chlorocatechol	Mc	Gibson et al. (1978)
Chlorobiphenyl	4-Chloro-4'- hydroxybiphenyl	Mc	Neu and Ballschmiter (1977)
Chlorophenlo	4-Chlorocatechol	Mc	Knackmuss and Hellwig (1978)
α-Cresol	3-Methylcatechol	Se	Masunaga et al.(1986)
2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)	2,4-Dichloro-5-hydroxyphenoxyacetic acid	Mc	Faulkner and Woodock (1964)
Dicamba	5-Hydroxydicamba	Sw	Yu et al. (1975)
1,4-Dichlorobenzene	3,6-Dichlorocatechol	Mc	Schraa et al. (1986)
2,4-Dichlorobenzene	3,5-Dichlorocatechol	Mc	Engelhardt et al. (1979)
Hydroquinone	1,4-Benzoquinone	Mc	Harbison and Belly (1982)
1-Naphthol	1,4-Naphthoquinone	Sw	Lamberton and Claeys (1970)
Pherol	Catechol	Mc	Evans (1947)
α-Xylene	2,3-Dimethylphenol	Mc	Baggi et al. (1987)

Mc = مزرعة ميكروبية مختلطة   se = مياه البحر   sw = مياه الصرف

التفاعلات المناظرة تحدث مع دايبنزوفيوران (Ceyniglia et al. 1979) والدايبنزوثيوين (Laborde and Gibson , 1977) على الأقل فى المزارع الميكروبية . هذه هى المركبات التى فيها حلقتى بنزين مرتبطين معا بواسطة ك – ك و أ أو ك – ك وكوبرى S (الكبريت) على التوالى . النواتج هى مونو أو ديهيدروكسى . من الأمثلة المنشورة مبكرا مدونة فى الجدول (٧–٢) .

المركبات العطرية غير الحلقية : اختزال الروابط الزوجية

أوضحت الاختبارات فى المزارع الميكروبية اختزال واحدة أو أكثر من الروابط الزوجية فى حلقة البنزين تحت الظروف اللا هوائية . من الأمثلة المتطابقة لهذه التفاعلات تحول البنزين إلى سيكلوهكسان وحامض البنزويك إلى ١– سيكلوهكسان –١– كربوكسيليك أسيد وكذلك سيكلوهكسان كربوكسيليك أسيد والتولوين إلى ٤– ميثيل سيكلو هكسانول (Grbic' – Glic' and Vogel , 1987) الشكل (٧–٢) .

شكل (٧–٢) : اختزال الروابط الزوجية للمركبات العطرية وحيدة الحلقة

المواد العطرية وحيدة الحلقة : انقسام الحلقة Ring Cleavage

توجد ثروة من المعلومات عن المسارات والمواد الوسيطة والإنزيمات المشتركة فى انقســـام المركبات العطرية أحادية الحلقة . لقد تم الكشف عن قليل من المواد الوسيطة أو المتوسطة فى البيئات الطبيعية والملوثة وخلال المعالجة الحيوية أو نظم المعالجة الهندسية وهــذا قد يرجع إلى نشاطها فى التفاعلات أو بسبب أنها تمثل بسرعة . هذا ولو أن بعض منتجات انقسام الحلقات العطرية للمركبات العطرية المخلقة تختلف عن المنتجات الطبيعية. مثل نواتج التمثيل الكلورينية التى تنتج من ٤،٢ – د أو الكلورفينولات أو مشتقات حمض الهكســانويل المحتوى على النيترو وحمض البنتانويك التى تتكون ميكروبيولوجيا من ٤،٢ – و ٦،٢ – دانيتروفينولات .

مركبات PAHs : انقسام الحلقة

الانهيار المكثف لمركبات PAHs يحدث بواسطة واحدة أو عديد أو جميع الحلقات . تتكون بعض أنواع المنتجات المتميزة ولو أن التركيب الدقيق يعتمد على الوسيط والكائنات الدقــيقة الخاصة . العديد من المنتجات التقليدية التى تتكون تحت الظروف الهوائية مدونة فـــى الجدول (٧-٣) . الصفة الشائعة مع جميع هذه المنتجات أنها تحتوى على حلقة أقل عـــن الوســـائط وهى تذكر بالحلقة المفقودة سواء كانت مجموعتى كربوكسيل أو مجموعة كربوكسيل ومجموعة ايدروكسيل .

تـــوجد بقايا للحلقة القديمة مشابهة تنتج فى انهيار الدايفنيل مثيانات وكمثال من تحول ٤،٤ – دايكلورو داى فينيل ميثان إلى ٤– كلوروفينيل أستيك اسيد . يمكن توضيح ذلك فى المعادلة التالي حيث 'R تمثل ٤– كلوروفينيل :

$$RCH_2R \rightarrow RCH_2COOH$$

جدول (٧-٣) : منتجات انقسام مركبات PAHs بواسطة المزارع الميكروبية

Substrate	Products	System	Reference
Acenaphthylene	1,8-Naphthylenedicarboxylic acid	Mc	Komatsu et al.(1993)
Anthricene	3-Hydroxy-2-naphthoic acid	Mc	Rogoff and Wender (1957)
1-and 2-ethylnaphthalenes	Corresponding salicylic acid	Mc	Bestetti et al. (1994)
Fluorene	Phthalic acid	Mc	Grifoll et al. (1994)
Naphthalene	2-Hydroxybenzoic acid	Mc	Liu et al. (1992)
Phmanthrene	1-Hydroxy-2-naphthoic acid	Sd	MacGillivray and Shiaris (1994)

Mc = مزرعة مختلطة　　sd = رواسب

المواد العطرية وحيدة الحلقة : الكربوكسلة Carboxylation

فـــى بعض الأحيان وعلى الأقل فى المزارع المختلطة أو النقية يكون المركب مشتق كربوكسيلى للوسيط . تفاعلات الكربوكسلة تحدث تحت كلا الظروف الهوائية واللا هوائية .

$$ArH \rightarrow ArCOOH$$

لقد تأكد ذلك فى تحول البنزين إلى حمض بنزويك ، والفينول إلى حمض بنزويك ، ومـــركب ٢- كلوروفيـــنول إلى ٣- كلوروبنزويك أسيد ، والأنيلين إلى أنثرانيليك أسيد ومركب ميتا - كريزول إلى ٤- هيدروكسى -٢- ميثيل بنزوات . كربوكسلة الفينول قد تحدث كذلك فى حمأة الصرف (Knoll and Winter , 1987) .

الالكانات الحلقية Cycloalkenes : الأكسدة Oxidation

عدد من الالكانات الحلقية أو المركبات التى تحتوى على شقوق الكان حلقية يمكن أن تـــتحول إلى مشتقات الهيدروكسى أو الكيتو أو قد يحدث فقد ذرات الايدروجين . لقد تأكد حـــدوث الهيدروكسلة فى تحول السيكلوهكسان إلى سيكلوهكسانول فى المزارع الميكروبية أو شـــق سيكلوهكســـيل للمبـــيد هكسازينون إلى المركب الايدروكسيلى المقابل فى التربة (Rhodes , 1980) . تكـــوين مشـــتق الكيـــتو تأكـــد فـــى تحـــول السيكلوهكسان إلى سيكلوهكسانون وكذلك تحول مركب سيكلوبنتان كربوكسيليك أسيد إلى ٢- كيتوسيكلوبنتان كربوكســـيليك أســـيد فـــى المـــزارع الميكـــروبية (Hasegawe et al, 1980) . فقد الايدروجـــين لحامض ٣- سيكلوهكسين كربوكسيليك لكى تنتج حمض البنزويك تمثل نوع أخـــر من التحول المؤثر فى المزرعة . هذه التحولات قد تحدث بالطريق الأتى التى فيها $-CH_2CH$ جزء من السيكلوالكان :

$$-CH_2CH_2- \rightarrow -CH(OH)-CH_2-$$

$$-CH_2-CH_2- \rightarrow -C(=O)-CH_2-$$

$$-CH_2-CH_2- \rightarrow -HC=CH-$$

مجاميع المثيل (RCH_2) : الأكسدة

العديـد مـن الملـوثات العضوية والمنتجات الطبيعية تحتوى مجاميع ميثيل . هذه المجاميع توجد فى النهاية الطرفية للألكانات فى منتجات الزيت والأجزاء الالكيلية الكارهة للمـاء فـى المـواد ذات النشاط السطحى وفى المركبات العطرية البسيطة مثل التولوين والـزيلين وكـذلك أنواع أخرى من مجاميع الكيميائيات . هذه المركبات يحدث لها أكسدة بواسـطة سلاسل من التفاعلات التى تنتج الكحولات والألدهيدات وأحماض الكربوكسيليك المقابلة .

$$RCH_3 \rightarrow RCH_2OH \rightarrow RCHO \rightarrow RCOOH$$

فـى أى بيـئة أو مخلوط الميكروبات أو المزرعة النقية ليس جميع المنتجات يمكن الكشف عنها . بعض الأمثلة مدونة فى الجدول (٧-٤) . أكسدة مجاميع الميثيل شائعة بين الكائـنات الدقـيقة الهوائية ولكن بعض الميكروبات اللا هوائية تجرى أنواع متطابقة من التحولات .

كمـا أتضـح مـن المسار الذى يؤدى إلى أكسدة مجاميع الميثيل تتكون الكحولات والألدهيدات كمواد وسيطة. بعض الأمثلة عن هذه التحولات والتقارير المبكرة عن أكسدة مجاميع الميثيل مدونة فى الجدول (٧-٥) .

جدول (٧-٤) : الوسائط ومنتجات التفاعلات التى تحدث فيها أكسدة مجاميع الميثيل

Substrate	Products	System	Reference
Eicosane ($C_{20}H_{42}$)	CH3(CH)18COOH	So	Ambles et at.(1994)
Ethylbenzene	1-Phenylethanol, phenylacetaldehyde, phenylacetic acid	Mc	Corkery et al. (1994)
Ethylbenzene	1-Phenylethanol	Mc/an	Ball et al. (1996)
4-Nitrotoluene	4-Nitrobenzaldehyde . 4-nitrobenzoic acid	Mc	Rhys et al. (1993)
TNT	4-Amino0 2,6-dinitrobenzoic acid	Mc	Vanderberg et al.(1995)
Toluene	Benzaldehyde , benzoic acid	Mc/an	Seyfried et l. (1994)
α-Xylene	2-Methylbenzylalcohol, -benzylaldehyde ,and – benzoic acid	Mc	Arcangeli and Arvin (1995

So = تربة   mc = مزرعة مختلطة   an = لا هوائى .

جدول (٧-٥) : الوسائط والمنتجات من التفاعلات التى تحدث فيها أكسدة لمجاميع الميثيل ، هيدروكسى ميثيل او الالدهيد

Substrate	Products	System	Reference
Bromacil	Hydroxymethyl derivative	So	Gardiner et al. (1969)
4-Chlorobenzyl alcohol	4-Chlorobenzoic acid	Mc	Omori and Alexander (1978)
P-Cresol	4-Hydroxybenzoic acid	So	Smolenski and Sufita (1987)
Decane	Decyl aldehyde	Mc	Lizuka et al. (1961)
Denmert	Hydroxymethyl derivative	So	Ohkawa et al. (1976)
Dodecyliri-methylammonium	9-Carboxynonyltri-methylammonium	Mc	Dean-Raymond and Alexander (1977)
Ethane	Acetic acid	Mc	Leadbetter and Foster (1959)
Ethlene glycol	Glyoxylic acid	Mc	Child and Willetts (1978)
Linuron	Hydroxymethyl derivative	Mc	Tillmanns et al. (1978)
2-Methylaphthalene	2-Naphthoic acid	Mc	Raymond et al. (1967)
3-Methylpyridine	Nicotinic acid	Mc	Skrybin et al. (1969)
Paraquat	4-Carboxy-1-methylpyridinium	Mc	Funderburk and Bozarth (1967)
Pentachlorobenzyl alcohol	Pentachlorobenzoic acid	So	Ishida (1972)
Vanillin	Vanillic acid	So	Kune (1971)

mc = مزرعة مختلطة   So = تربة

الالكانات [ك يد٣ (ك يد٢) ن ك يد٣] : فقد الايدروجين

تحت بعض الظروف يحدث فقد الايدروجين من الألكان فى خطوة غير مرتبطة بالاكسدة بيتا وفى بعض الأحيان عند موضع بعيد عن نهاية الجزىء .

$$RCH_2CH_2R' \rightarrow RCH{=}CHR'$$

لقد تأكد ذلك فى تحول ايكوسان (ك٢٠ يد٤٢) الى ايكوس -٩- اين فى التربة Ambles et al.(1994) وفى تكوين ١- دوديسين (مركب a ١٢ - C) من مركب

تتــراديكان (ك١٤ يد٣٠) بواسطة البكتريا اللا هوائية وكذلك تكوين ١- هبتين من ن - هبتان فى المزرعة الميكروبية .

مجاميع الالكيل [nCH_3 (R (CH_2] الأكسدة تحت الطرفية

فــى بعض الحالات قد تحدث الأكسدة فى مواضع غير الكربون الطرفى فى سلسلة الألكــيل لتكون مركب كيتونى أو ايدروكسيلى . لقد تأكد ذلك فى تحول الاثيل بنزين إلى الأسيتوفينون ((Ball et al. 1996 .

$$ArCH_2CH_3 \rightarrow ArC(=O)CH_3$$

علــى نفــس المنوال يتحول الهكسان إلى ٢- هيدروكسى هكسان و ٢- كيتوهكسان Patel et al.1980b) حتــى إذا كان الميثلين (-) - CH2 بين حلقتين عطريتين فإنه قد يتاكســد كمــا أتضـــح مــن الأكسـدة فــى التربة لمركب ٤,٤' - مثيلين - بيس (٢- كلوروانيلــين) (MBOCA) عبــر مادة رابطة تستخدم فى إنتاج البوليمرات والراتنجات . (Voorman and enner , 1986) .

$$ArCH_2Ar \longrightarrow ArC(=O)Ar$$

الالكيــنات وغيــرها فــى المــركبات ذات الــروابط الزوجية : الاختزال والأكسدة والهدرجة

بعــض الكائنــات الدقيقة فى البيئة فى المعمل تستطيع اختزال الوسيط عند الرابطة الزوجية . هذا النوع من التــحول يحــدث فى تمثيــل حامــض السينامــيك فى المزرعة . (Blakley and Simpson , 1964)

$$RCH{=}CHR' \rightarrow RCH_2CH_2R'$$

أو فى تحول منتجات انهيار الددت فى الماء أو المزرعة الميكروبية .

$$Ar_2C{=}CH_2 \rightarrow Ar_2CHCH_3$$

$$Ar_2C{=}CHCl \rightarrow Ar_2CHCH_2Cl$$

أكسدة الرابطة الزوجية تمثل بواسطة الهيدروكسلة بواسطة الفطر على مبيد الحشائش ديكريل (Wallinofer et al., 1973) .

$$\underset{\substack{| \\ R'}}{RC}{=}CH_2 \longrightarrow \underset{\substack{| \\ R'}}{RC}OHCH_2OH$$

الهدرجة تمثل فى التحول الميكروبى لمركب ١,١ – دايفنييل اثير إلى ٢,٢ – ايفينيل ايثانول (Focht and Joseph , 1974) .

$$\underset{\substack{| \\ R'}}{RC}{=}CH_2 \longrightarrow \underset{\substack{| \\ R'}}{RC}HCH_2OH$$

الالكينات والمركبات الأخرى ذات الروابط الزوجية : تكوين الايبوكسيد

العديد من المركبات التى تحتوى روابط زوجية تتحول إلى الايبوكسيدات .

$$RCH{=}CHR' \longrightarrow RCH\overset{O}{-}CHR'$$

هـناك أمثلة كثيرة لتكوين الايبوكسيد فى التربة والمزارع الميكروبية كما فى تحول الألـدرين للديلـدرين ، الهيـتاكلور إلـى هبتاكلور ايبوكسيد . على نفس المنوال يتحول الاسـتيرين بواسطة البكتريا إلى ستيرين أوكسيد وهذا الناتج تأكد أنه مسرطن كما يتأكسد الأوكتان إلى أوكتين ٢,١ – ايبوكسيد .

الالكينات والمركبات الأخرى ذات الروابط الثلاثية : الاختزال

اختزال الرابطة الثلاثية قد يحدث ميكروبيولوجيا .

$$RC{\equiv}CH \rightarrow RCH{=}CH_2$$

كمـثال فـإن هـذا التفاعل يحدث فى تحول مبيد الحشائش بترون فى التربة وكذلك بواسطة الفطر . البكتريا المثبتة للنتروجين وحيث أن فيها إنزيم نيتروجينيز تقوم باختزال الأستيلين إلى اثيلين .

$$HC{\equiv}CH \rightarrow H_2C{=}CH_2$$

أحماض الكربوكسيليك (RCOOH) : فقد الكربوكسلة والاختزال

المـــركبات العطـــرية أو الاليفاتية أو العطرية ذات السلاسل الجانبية قد تفقد مجاميع الكربوكسيل الموجودة فيها :

$$ArCOOH \longrightarrow ArH$$

$$\underset{\displaystyle CH_3}{RCHCOOH} \longrightarrow RCH_2CH_3$$

$$Ar_2CHCOOH \longrightarrow Ar_2CH_2$$

بعــض الأمثلة موجودة فى الجدول (٧-٦) . المركبات الموجودة فى الجدول تشمل مبيدات حشائش عديدة (بيفينوكسى ، دايكلوروفوب - ميثيل ، فلورواكسيد ، بيكلورام) . المـــركبين الأخيـــرين فـــيهما حلقة بيريدين (ن غير متجانسة) عما هو الحال مع حلقة البنزين .

جدول (٧-٦) : الوسائط ومنتجات تفاعلات الهيدروكسلة

Substrate	Products	System	Reference
Bifenox	Nitrofen	So	Leather and Foy (1977)
Caffeic acid	4-Vinylcatechol	Mc	Finkle et al. (1971)
Dichlorfop-methyl	4-(2,4-Dichlorophenoxy) phenetole	So	Smith (1977)
2,4-Dihydroxybenzoate	Resorcinol	Mc	Halvorson (1963)
3-Fluorophthalate	3-Fluorobenzoate	Mc	Afiring and Taylor (1981)
Fluroxpur	Decarboxylated derivative	So	Lehman et al. (1990)
4-Hydroxybenzoate	Phenol	Mc	Patel and Grant (1969)
Phthalate	Benzoate	Mc	Taylor and Ribbons (1983)
Picloram	4-Amino-3,5,6-trichlorophridine	Mc	Rieck (1970)

So = تربة   mc = مزرعة مختلطة

معظـــم الدراســـات تناولت اختزالات أحماض الكربوكسيليك إلى الالدهيدات و / أو الكحـــولات والمنـــتج الذى يتراكم قد يكون الدهيد ، كحول أو كلاهما . هذا التحول يمثل بالـــتحول الميكروبـــى للمبـــيد العشـــبى ٢,٤,٥ - تـــى إلـــى الكحول المقابل أو الكحول والفيرفير الدهيد إلى الكحول المقابل فى جميع المزارع الميكروبية .

$$RCOOH \rightarrow RCHO \rightarrow RCH_2OH$$

أحماض الكربوكسيليك (RCOOH) والكحولات RCH_2OH : تكوين الاستر

$$\overset{O}{\overset{\|}{RCOCH_2R'}} \qquad \text{(Structure of an ester)}$$

أحـــيانا قد يندمج حامض الكربوكسيليك مع الكحول لإعطاء الاستر كما يحدث عندما يتكون الحامض والكحول فى أكسدة الألكان ((Kallio , 1969 .

$$RCH_2OH + HO\overset{O}{\overset{\|}{C}}R \longrightarrow RCH_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}R + H_2O$$

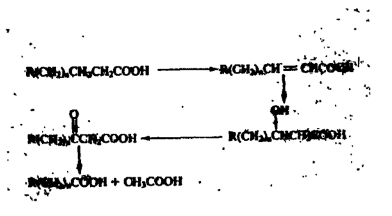
المادتـــين المتفاعلتـــين فى بعض الأحيان تشتقا من نفس البادىء ولو أنه فى تكوين الاثيل دايكلورأستيات خلال انهيار المبيد الحشرى دايكلوروفوس .

$$RCH_2OH + HO\overset{O}{\overset{\|}{C}}R' \longrightarrow RCH_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}R' + H_2O$$

أحماض الكانويك [$R (CH_2)_n$ COOH] والالكانات [$H (CH_2)_n$ CH_3] ومجاميع الالكيل [$R(CH_2)_n CH_3$] : الأكسدة – بيتا .

المـــركبات التى تحتوى على كلا الشقوق العطرية والالكليل والاليفاتية قد تدخل فى تفاعـــل أكســـدة بيـــتا . يحدث نفس التحول مع الأحماض الاليفاتية والألكانات . إذا كان الوســـيط الابتدائى به مجموعة ميثيل طرفية كما فى $(CH_2)_n CH_3(Ar)$ أو $H (CH_2)_n CH_3$ وأن مجموعة الميثيل تتحول أولاً إلى كربوكسيل الحامض الناتج يدخل فى تتابعات مـــثل الموضـــحة فى الشكل (٧-٣) . تتكون قليل من المواد الوسطية فقط فى هذا التتابع والتى تتحول جزء الألكيل إلى سلاسل من المنتجات مع ٢ ذرة كربون أقل وتتراكم . هذا

ولو أن التتابع سجل مع الأحماض الدهنية والمواد ذات النشاط السطحي مع أجزاء الألكيل وأحماض فينوكسى الكانويك . بعض الأمثلة موجودة فى الجدول (٧-٧) .



شكل (٧-٣) : أكسدة بيتا لأحماض الكانويك

جدول (٧-٧) : الوسائط ومنتجات الأكسدة - بيتا

Substrate	Products	System	Reference
Azelaic acid	Pimelic acid	Mc	Janota -Bassalik and Wright (1964)
10-(2,4-Dichlorophenoxy)octanoic acid	2,4 - D	So	Gutenmann et al. (1964)
Dodecyltrimethylammonium	7-Carboxyheptyltrimethylammonium	Mc	Dean-Raymond and Alexander (1977)
Diiheptyl ether	2-n-Heptoxyacetic acid	Mc	Modrzakowski and Finnetry (1980)
Hexane	Butyric acid	Mc	Heringa et al. (1961)
MCPB	MCPA	So	Smith and Hayden (1981)
1-Phenyldecane	Phenylacetic acid	Mc	Webley et'l. (1956)

Mc = مزروعة مختلطة   so = تربة

مجاميع الايدروكسيل (ROH) : تكوين المثللة والاثيرية (ROR')

مجاميع الايدروكسيل تتحول إلى مشتقات ميتوكسى فى عملية المثللة الأكسجينية O – methylation .

$$ROH \rightarrow ROCH_3$$

هـذا الـنوع من التفاعل شائع بين الفينولات الكلورينية والناتج المؤسلل الأكسجينى يسـمى " أنـيول " . بعض من هذه المثللة التأكسدية موجودة فى الجدول (٧–٨) . بعض مركبات PAH's مثل الفينانثرين والبيرين يمكن أن تتحول لمشتقات ميثوكسى مع فرضية حدوث هيدروكسلة لحلقات PAH .

$$Ar \rightarrow ArOH \rightarrow ArOCH_3$$

جدول (٧–٨) : الوسائط ومنتجات العمليات الميكروبية التي تؤدى للاثيرات

Substrate	Products	System	Reference
Atrazine	Methoxy derivative	So	Tafuri et al.(1982)
2,4 – D	2,4-Dichloroanisole	So	Smith (1985)
Diphenylmethane	1,1,1',1'-Tetraphenyldimethyl ether	Mc	Subba-Rao and Alexander (1977)
Endosulfan	Endosulfan ether	Sio	Ranga Rao and Murthy (1981)
Pentachlorophenol	Pentachloroanisole	So,mc	Kuwatsuka and Igarishi (1975), Cserjesi and Johnson (1972)
Phenanthrene	1-Methoxphenanthrene	Mc	Narro et al (1992)
Pyrene	1,6-Dimethoxypyrene	Mc	Wunder et al. (1997)
2,4,5 – Tetrachloroanisole	2,4,5-Trichloroanisole	So	McCall et al. (1981)
2,3,4,6-Tetrachloroanisole	2,3,4,6-Tetrachloroanisole	Mc	Curtis et al. (1972)
2,4,6-Trichlorophenylethyl	2,4,6-Trichlorophenylethyl ether	So	Schmitzer et al. (1989)

So = تربة   mc = مزرعة مختلطة

مبيدات حشائش الفينوكسى مثل ٤,٢ – د ، ٥,٤,٢ – تى يحدث لها تمثيل ابتدائى إلى الفيـنولات المقابلـة (٤,٢ – داى و ٥,٤,٢ – ترايكلوروفينولات) والتى يحدث لها مثللة حينئذ .

$$ArOCH_2COOH \rightarrow ArOH \rightarrow ArOCH_3$$

حتى عدم التجانس N كما فى الأترازين يمكن أن تحدث له مثللة ويفترض أن تحدث بعد الهيدروكسلة الابتدائية . اتضح فى الجدول (٧–٨) الاثيلية التأكسدية .

$$ArOH \rightarrow ArOCH_2CH_3$$

قـد توجد نواتج ميكروبية من الاثيرات أكثر تعقيدا كما فى تحول دايفنيل ميثان إلى "١,١,١,١ – تترافينيل دايميثيل اثير . مع فرضية أن المادة الوسطية مركب ايدروكسيلى .

$$Ar_2CH_2 \longrightarrow Ar_2CH-O-CHAr_2$$

الاسترات ($RC\,OCH_2R'$) : التحلل المائى Hydrolysis

يســهل الــتحلل المائـــى للاســترات بواســطة الميكروبات للحصول على الحمض كربوكسيليك المقابل والكحول:

$$RC(=O)OCH_2R' + H_2O \longrightarrow RC(=O)OH + HOCH_2R'$$

هذه التفاعلات المحفزة بالاسترية تم توصيفها مع الوسائط المتنوعة بما فيها إسترات الفـــثالات والعديد من المبيدات بما فيها الملاثيون والبروموكسينيل والدايكلورفوب – مثيل وقـــد لوحظ التحول فى المزارع الميكروبية وفى التربة والمياه الطبيعية . فى الغالب فإن واحد فقط من المنتجات تم الكشف عنها سواء الحمض أو الكحول ويفترض أن الآخر يمثل بسهولة حيث لا يوجد .

الأثيرات (ROR') : الانقسام Cleavage

ولـــو أن الاثيـــرات كـــان يعتقد أنها مقاومة للانهيار الميكروبى وسرعان ما تم عدم صحة هذا التعميم بمجرد إجراء التجارب . العديد من الاثيرات يحدث فيها انقسام حقيقى . بالنســـبة للوسائط بعضها مدون فى الجدول (٧-٩) على بعض منها بما فيها داى الكيل ، داى أريل اثيرات ، مبيدات الحشائش فينوكسى والبولى اثيلين جليكول والمواد ذات الجذب الســـطحى بولـــى اثيوكسيلات . هذه المواد النشطة سطحيا والبولى اثيلين جليكولات فيها العديـــد مـــن روابـــط الاثير والتى يسهل انقسامها $[R\text{-}O\text{-}(CH_2CH_2O)_M CH_2OH]$ تحول مركبات الميثوكسى $(ROCH_3)$ كما فى الكلوروييب ، دايكامبـــا والأيفوســـولات $(ArOCH_3)$ إلى مشتقات الهيدروكسى المقابلة والتى تمثل قسم اخر من تفاعلات انقسام الاثير والتى يطلق عليها فقد المثلة التأكسدى D-demethyletions .

المواد العطرية الهالوجينية : فقد الهالوجين الاختزالى

تحـــت الظروف اللا هوائية فإن العديد من المركبات العضوية مع واحد أو عديد من ذرات الكلورين يمكن أن تفقد الهالوجينات يتم إحلال الكلورين بواسطة الايدروجين .

$$ArCl + [2H] \rightarrow ArH + H^+ + Cl^-$$

جدول (٧-٩) : انقسام الاثيرات بواسطة الكائنات الدقيقة

Substrate	Products	System	Reference
Chloroneb	2,5-Dichlorohydroquinone	Mc	Wiese and Vargas (1973)
2,4 – D	2,4 – Dichlorophenol	So	Smith (1974)
Dicamba	3,6-Dichlorosalicylate	So	Smith (1985)
2,4-Dichlorophenoxyalkanoic acids	Alkanoic acids	Mc	MacRae et al. (1963)
2,7-Dichlorodibenzo-p-dioxin	1,2,4-trihydroxybenzene	Mc	Valli et al. (1992)
Dimethyl ether	Methanol	Mc	Hyman et al. (1994)
Diphenyl ether	Phenol	Mc	Schmidt et al. (1992)
Dodecyl triethoxy sulfate	Ethylene glycol sulfate	Mc	Hales et al. (1982)
MTBE	Tert-Butyl alcohol	Mc	Salanitro et al. (1994)
Nonylphenol polyethoxylate	Nonylphenol diethoxylate	Mc	Kvestak and Ahel (1995)
2,4,5 – T	2,4,5-Trichlorophenol	Sd/an/mc	Bryant (1992),Rosenberg and Alexander (1980)

لا هوائية = an تربة = so مزرعة مختلطة = Mc

إذا كــان الــتحول مكثفا فإن كل أو ما يقرب من جميع الهالوجينات يمكن أن تزال . لذلك فإن هكساكلوربنزين وبنتاكلور وبنزين تتحول فى تتابع إلى واحد أو أكثر من تترا ، تراى ، الدايكلوربنزينات وفى النهاية كلوروبــنزين يتكــون لا هوائــيا فى عجينة التربة (Ramanend et al. 1993) . هذا ولو أن مشابهات تترا مختلفة (مثل ١،٢،٤،٥ – أو ١،٢،٣،٤ –) وتـــراى (١،٢،٤ – أو ١،٢،٣ –) أو دايكلـــورو (١،٢ – أو ١،٤ –) تـــتكون بواســطة حشد ميكروبى . على نفس المنوال فإن بنتاكلورفينول (PCP) تتحول تتابعــيا بواســطة المزارع اللا هوائية من الكائنات الدقيقة إلى مختلف المشابهات تترا ، تــراى ودايكلوروفيــنولات وقــد وجد أن نوعية المشابهات تتفاوت تبعا للكائنات الدقيقة وظروف التحضين أو كلاهما (Chang et al., 1996) وبعض الكائنات اللا هوائية سوف تحول الفينولات عديدة الكلورة إلى مونوكلوروفينول والبعض قد ينتهى على صورة فينول. لذلك فإن التخول اللا هوائى يحدث كما يلى :

$$ArCl_6 \rightarrow HArCl_5 \rightarrow H_2ArCl_3 \rightarrow H_4ArCl_2 \rightarrow H_5ArCl \rightarrow H_6Ar$$

مــع الهكساكلوروبنزين ويحدث تتابع مشابه مع بنتاكلوروفينول مع المشابهات التى تنــتج ودرجــة فقد الهالوجين تعتمد على ظروف البيئة ومجاميع الكائنات . من المركبات الكلوريــنــية الأخرى التى تفقد الهالوجين اختزاليا فى هذا الطراز ٢،٤ – دايكلووفينوكسى أسيتيك أسيد (٢،٤ – د) ومركب ٢،٤،٥ – ترايكلوروفينوكسى أسيتيك أسيد (٢،٤،٥ –

تـــى) لإنتاج ٤- كلورفينوكسى أسيتيك أسيد ، ومركب ٥,٢ - دايكلوروفينوكسى أسيتيك أسيد على التوالى فى الرواسب اللا هوائية (Bryant , 1992) وهبتا - وهكسا - وبنتا كلورينتيد = دايبنزو - بارا - ديوكسينات إلى تتراكلورينتيد دايبنزو - بارا - ديوكسينات فى الرواسب اللا هوائية (Adriaens et al. 1995) والتتراكلورينتيد إلى تراى - داى ، ومونوكلورينتيد دايبنزو - بارا- ديوكسينات بواسطة المزارع اللا هوائية الغنية . لا يمكن عمل تعميم الآن حول أى المشابهات تتكون .

أمـــثلة إضـــافية تـــوجد فى الجدول (٧-١٠) . ولو أن معظم هذه التفاعلات لفقد الهالوجيـــنات الاختزالـــى لا هوائـــية فـــإن العملـــية أحـــيانا تكـــون هوائـــية كمـــا فى بنتاكلورونيتروبنزين (PCNB) .

الالكانات والالكينات الهالوجينية : فقد الهالوجين الاختزالى

الالكانات والالكينات التى تحتوى على الهالوجينات تفقد الهالوجينات اختزاليا بواسطة الميكـــروبات اللاهوائية . الأمثلة مدونة فى الجدول (٧-١١) . ذرات الكلورين يحدث لها إحلال بذرات الايدروجين وإذا كانت الالكانات الكلورينية تحتوى على ٢ ، ٣ ، ٤ مكونات كلورينية فإن كل منها تختزل تتابعيا :

$$CCl_4 \rightarrow HCCl_3 \rightarrow H_2CCl_2$$

$$Cl_2CHCHCl_2 \rightarrow Cl_2CHCH_2Cl \rightarrow ClCH_2CH_2Cl \rightarrow ClCH_2CH_3$$

جدول (٧-١٠) : الوسائط ومنتجات فقد الهالوجين الاختزالية للمركبات العطرية

Substrate	Products	System	Reference
Bromacil[a]	3-sec-Butyl-6-methyluracil	Mc	Adrian and Sufita (1990)
Bromobenzoates	Benzoate	Mc	Sufita et al. (1982)
4-Chlorophenol	Phenol	Sd	Gibson and Sufita (1986)
Dicamba	2,4-Dihydroxy-3,6-dichlorosalicylate	Mc	Taraban et al. (1993)
Dichlorobenzoates	Monochlorobenzoates	Sd	Gibson and Suflita (1986)
2,4-Dichlorophenol	Phenol	Sd	Gibson and Sufita (1986)
Diuron	3-Chlorophenylurea	Mc	Stepp et al. (1985)
Pentachlorobenzyl alcohl	Tetrachlorobenzoates	So	Ishida (1972)
Pentachloronitrobenzene	Tetrachloroaniline	So,mc	deVos et al.(1974) , Mora Torres et al. (1996)
2,3,5-Triiodobenzoate	Diiodobenzoates	So	Moy and Ebert (1972)

N heterocycle) derivative.)[a]A pyrimidine

Mc = مزرعة مختلطة   sd = رواسب   so = تربة

جدول (٧-١١) : الوسائط ومنتجات فقد الهالوجينية للالكانات والألكينات الهالوجينية

Substrate	Products	System	Reference
Carbon tetrachloride	Chloroform , dichloromethane	Mc/an	Stromeyer et al.(1992)
Chloroform	Dichloromethane	Mc/an	Gupta et al. (1996)
Trichlorofluoromethane	Dichlorofluoromethane	Mc/an	Sonier et al. (1994)
1,1,2,2-tetrachloroethane	1,1,2-Trichloroethane, ds- and trans-1,2-dichloroethylene	Mc/an	Chen et al. (1996)
1,1,1-Trichloroethane	1,1-Dichloroethane, vinyl chloride , dichloromethane	Mc/an	Ahlert and Ensminger (1992)
1,1,2-Trichloroethane	1,2-Dichloroethane, vinyl chloride	Mc/an	Chen et al. (1996)
1,2-Dichloroethane	Chloroethane, ethylene	Mc/an	Chen et al. (1996)
Tetrachloroethylene (PCE)	TCE,ds- and trans-1,2-and 1,1-dichloroethylene, vinyl chloride ,ethylene	Mc/an	Fathepure and Tiedje (1994) ,Holliger et al.(1993) ,Skeen et al. (1995
Trichloroethylene (TCE)	Ds-1,2-Dichloroethylene,vinyl chloride , ethylene	Mc/an	Wild et al. (1995)

Mc = مزرعة مختلطة   an = لا هوائى

نفس التفاعلات تحدث مع الألكينات الكلورينية مثل تتراوترايكلوروائيلين الذى يعرف كذلك TCE، PCE :

$$Cl_2C = CCl_2 \rightarrow Cl_2 = CHCl \rightarrow HClC = CHCl \text{ or } Cl_2 = CH_2 \rightarrow HClC - CH_2 \rightarrow H_2C = CH_2$$

المـــركب قبل الإخير Penultimate فى التتابع (كلوروائيلين) يشيع تسميته فينيل كلوريد . هناك أمثلة أخرى عن فقد الهالوجينية الاختزالية موجود في الجدول (٧-١٢) . فقد الهالوجينية الاختزالية ليست محدودة للمركبات العطرية ، الالكانات والألكينات . كمثال الكائـــنات الدقـــيقة الموجـــودة فـــى أعور الجرذان تقوم بفقد الكلورين الاختزالي لمركب ترايكلورو أسيتيك آسيد (Maghaddam et al. 1996) :

$$Cl_3CCOOH \rightarrow Cl_2HCCOOH$$

قد يحدث مناظر مع الوسائط مثل ددت التى فيها شق ترايكلوروالكيل .

$$\underset{CCl_3}{ArCHAr} \longrightarrow \underset{CHCl_2}{ArCHAr}$$

المنـــتج الذى يتكون من الددت هو DDD وهو يتكون فى التربة ومياه البحار وفى المزارع الميكروبية وهذا التحول يحدث لا هوائيا وهوائيا .

جدول (٧-١٢) : الوسائط ومنتجات فقد الهالوجينية الاختزالى للالكانات والألكينات

Substrate	Products	System	Reference
Bromoethane	Ethane	Mc	Belay and Daniels (1987)
Bromotrichloromethane	Chloroform	Mc	Lam and Vilker (1987)
Chloropicrin	Nitromethane	Mc	Castro et al. (1983)
1,2-Dichloroethane	Ethane	Mc	Holliger et al. (1990)
Dichloroethylenes	Chloroethylene	Gw	Wilson et al. (1982)
Tetrachloroethylene	Chloroethylene	Sd.mc	Parsons et al.(1985),Disteiato et al.(1991)
Tetrachloromethane	Dichloromethane	Mc	Egli et al. (1987)
1,1,1-Trichloroethane	1,1-Dichloroethane	Sd	Parsons et al.(1985)
Trichloroethylene	Chloroethylene,1,2-dichloroethylene, ethylene	Gw,so,mc	Wilson et al. (1986), Kloepfer et al.(1985), Freedman and Gossett (1989)

Mc = مزرعة مختلطة   gw = مياه أرضية   sd = رواسب   so = تربة

المركبات الهالوجينية : فقد الهالوجين بالتحلل المائى بالانزيمات Hydrolytic

بعض الكائنات الدقيقة تزيل الهالوجينات فى عملية التحلل المائى حيث يحدث إحلال للهالوجـــين فى الجزىء العطرى أو غيره بواسطة مجموعة الايدروكسيل ((OH . فى الغالـــب الناتج يحدث له تمثيل لاحق وفى بعض الأحيان بواسطة تحول الايدروكسيل إلى كربونيل أو كوينون :

$$RCl + H_2O \rightarrow ROH + H^+ + Cl^-$$

لـــذلك فـــإن ترانس – ٣,١ – دايكلوروبروبين يتحول إلى ترانس -٣- كلوروالليل الكحول فى التربة (Ou et al., 1995) وهكساكلوروبنزين يتحول إلى بنتاكلورفينول فى نموذج النظام البيئى ((Lu et al.1978 والفطريات قادرة على الإزالة بالتحلل المائى ذرة كلـــورين واحـــدة مـــن ٤,٢ – ن – ترايكلوروفينول ويتأكسد الناتج بعد ذلك . الكلورين

المـــرتبط بحلقة الترايازين فى مبيد الأترازين يمكن أن يحل محله مجموعة الايدروكسيل بواســطة الفطـــر ((Couch et al. 1965 والكلوروينيل لمبيد البروباكلور يتحول إلى هيدروكسى مثيل فى التربة .

المركبات الهالوجينية : فقد الايدروجين والهالوجين Dehydrogendehalogenetion

مـــن الوســـائل الأخرى لتحويل الوسائط الهالوجينية تلك التى يحدث فيها إزالة لكلا الهالوجين والأيدروجين فى تزامن . هذه التفاعلات قد تحدث مع ذرات الكربون التى فيها ثلاثة أو اثنين أو ذرة واحدة من الكلورين .

$$R_2CHCCl_3 \rightarrow R_2C{=}CCl_2$$
$$R_2CHCHCl_2 \rightarrow R_2C{=}CHCl$$
$$R_2CHCH_2Cl \rightarrow R_2C{=}CH_2$$

هـــذه الأنـــواع من التفاعلات تحدث فى تمثيل الددت . التفاعل الأول يحدث بواسطة تحـــول الـــددت إلى ناتج يعرف DDE والتفاعل الثانى يحدث متأخرا فى الانهيار عندما تحدث فقد للأيدروجين والهالوجين تباعا للمركب ((DDMU . هذه التحولات تحدث فى المـــزرعة والتربة وماء البحر وفى مياه الصرف . اللندين (مبيد حشرى α ١،٢،٣،٤،٥،٦ – هكســاكلور سيكلوهكســان يحـــدث لـــه فقد للأيدروجين والهالوجينية كذلك فى التربة والمـــزرعة الميكـــروبية حـــيث يفقد السيكلوالكان الكلور والايدروجين لإعطاء حلقة غير مشـــبعة . التمثيل فى المزرعة لمركب ١،٢ – دايبرومواثيان ((EDB يبدو أنه يتبع فقد الأيدروجين والهالوجين (Deniels , 1987&Belay) .

المركبات الهالوجينية : هجرة الهالوجين Halogen migration

فـــى بعـــض الحـــالات يحدث تفاعل يؤدى إلى هجرة الكلورين من ذرة كربون إلى أخرى . لذلك فإن الفطر يحول المركب ٢،٤ – دايكلورو فينوكسى أسيتيك أسيد (٢،٤ – د) إلـــى ٢،٥ – دايكلـــورو –٤– هيدروكسى فينوكسى أسيتيك أسيد حيث يحدث إحلال للكلورين من ذرة الكربون رقم (٤) وتتحرك لذرة الكربون رقم (٥) وفى مثال آخر واحدة مـــن ذرات الكلـــورين فى المركب ١،١،٢ – ترايكلورواثيلين ((TCE تتحرك حيث أن ذرات الكلـــور الـــثلاثة موجودة على ذرة كربون واحدة حيث تعمل البكتريا على تحويل TCE إلى ٢،٢،٢ – ترايكلورو ايثانول والتراى كلوروأسيتيك أسيد .

المركبات التى تحتوى على تراى هالوميثيل $(RCC)_2$، $(RCF)_2$: التحول

العديد من الكيميائيات الزراعية تحتوى على ترايكلورميثيل أو مكون إحلالى ترايفلورومثيل . هذه المركبات يمكن أن تمثل كى تعطى الأحماض الكربوكسيلية المناظرة:

$$RCCl_3 \rightarrow RCOOH$$

من الحالات الموثقة جيدا انهيار الددت فى المزرعة (Wedemeyer , 1967) والمياه العذبة حيث R فى المعادلة هى ٤ – كلوروفينيل :

$$\underset{\displaystyle CCl_3}{\overset{}{RCHR}} \longrightarrow \underset{\displaystyle COOH}{\overset{}{RCHR}}$$

فى هذه العملية يحدث تكوين مواد متوسطة عديدة . العمليات التى تماثل بشكل كبير نفس النوع من التحول تحدث فى تمثيل النترابيرين [٢– كلورو –٦ (ترايكلوروميثيل) بيريدين] إلى ٦ – كلوروبيكولينيك اسيد فى المزرعة وفى التربة وكذلك إحلال ترايفلوروميثيل فى المبيد الحشرى فلوفالينات بواسطة الكربوكسيل فى التربة (Staiger and Quistand , 1983) .

المركبات الهالوجينية : التحول إلى مشتقات مثيل ثيو Methylthio

لقد حظيت العملية التى تقوم بها الكائنات الدقيقة بإحلال واحدة من ذرات الكلورين فى المركب ٤,٢ – دايكلورو – ١ – نيتروبنزين أو المبيد الفطرى كلوروثالونيل مع مجموعة المثيل ثيو (Tahare et al.1981).

$$ArCl \rightarrow ArSCH_3$$

المادة الوسطية والمركب الذى يضاف إليه مجموعة مثيل ثيو غير معروف . الميتريبوزين مبيد غير كلوريني يتحول كذلك إلى مركب مثيل ثيو ولذلك اذا كان يوجد نظام شائع صارم فإن الهالوجين يجب أن يتحول إلى مادة وسطية أخرى والتى بدورها تتحول إلى منتج مثيل ثيو .

الأمينات : فقد الأمين الاختزالى Reductive deamination

النتـــروجين (N) فى الأمينات الأولية (RNH_2) يمكن أن يزال بواسطة ميكانيكية اختـــزال أو تحلل مائى أو فقد الايدروجين والأمين . الأحماض الأمينية من أكثر المجاميع التى درست فى مركبات الأمينو الأولية وأن نموذج حمض الألفا أمينو .

$$RCH_2\underset{|}{\overset{NH_2}{}}CHCOOH$$

قد يحدث تمثيل ابتدائى لإنتاج الأمونيوم بالإضافة إلى المركبات التالية :

Reductive	RCH_2CH_2COOH
Hydrolytic	$RCH_2\overset{OH}{\overset{\vert}{C}}HCOOH$
Dehydrodeamination	$RCH = CHOOH$

تحدث عملية اختزال متطابقة حيث تقوم البكتريا اللا هوائية باختزال مجاميع الأمينو لمركب تراى أمينو تولوين لإنتاج التولوين (Booqathy et al. 1993) . مع مجموعة أمينو واحدة تكون العملية على النحو التالى :

$$ArNH_2 \rightarrow ArH$$

الأميـــنو المــــرتبط بالنتروجين فى المركبات الحلقية غير المتجانسة قد يحدث لها فقد أمـــين اختزالـــى كمـــا فى انهيار مبيد الحشائش ميثيريبوزين في التربة والمبيد الحشرى ميتامثيرون فى المزرعة الميكروبية .

$$>N-NH_2 \longrightarrow >NH$$

الأمينات : فقد الأمين عن طريق التحلل المائى **Hydrolytic deamination**

بالإضـافة إلـى الأحمـاض الأمينـية فإن عدد من المركبات المخلقة يمكن أن تفقد مجموعة الأمين بواسطة التحلل المائى . الناتج هو مركب ايدروكسيلى مقابل . العديد من الأمثلة موجودة فى الجدول (٧-١٣) .

$$RNH_2 \rightarrow ROH$$

بعض الأمينات قد تتحول إلى مركبات كربونيل . التفاعلات تكتب هكذا :

$$RCH_2NH_2 \longrightarrow RCHO$$

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \Big> CHNH_2 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \Big> C{=}O$$

لقد حدث هذا التحول فى المزرعة الميكروبية مع مركب بنزيل أمين والمبيد العشبى جلوفيسينات والسيكلوهكسامين . من المعروف أن مركب الكربونيل يتكون بعد فقد الأمين الابتدائى بالتحلل المائى .

$$RCH_2NH_2 \rightarrow RCH_2OH \rightarrow RCHO$$

جدول (٧-١٣) : الوسائط ونواتج فقد الأمين بواسطة التحلل المائى

Substrate	Products	System	Reference
Anthranilic acid	2,3-Dhihydroxybenzoate	Mc	Staron et al. (1966)
Asulan	4- Hydroxysulfonate	Mc	Balba et al. (1979)
Chlornitrofen	4- (2,4,6- Trichlorophenoxy)phenol	So	Oyamada and Kuwatuks (1979)
2-Chloro-1,3,5-triazine-4,6-diamine	Hydroxy derivative	Mc	Grossenbacher et al. (1984)
Cyclohexylamine	Cylohexanol	Mc	Tokieda et al. (1979)
Dinoseb	Hydroxy derivative	Mc	Kaake et al. (1995)
1,4-Diaminobenzene	4- Hydroxyaniline	Se	Udod (1972)

Mc = مزرعة مختلطة   so = تربة   se = ماء بحر

: Acylation الأسللة : Amines الأمينات

مــن الاقتــرانات الشــائعة التى تحدث بواسطة الكائنات الدقيقة ن – أسللة فى هذه
العمليات فإن الامين العطرى يتحول إلى مشتق ن – أسيل . من أكثر التفاعلات الشائعة
ن – أسللة و ن – فورملة N-formylations .

$$ArNH_2 \longrightarrow ArNH\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \text{ or } ArNH\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$$

جدول (٧-١٤) : الوسائط ومنتجات ن – أسللة للأمينات العطرية

Substrate	Products	System	Reference
4-Aminoazobenzene	Acetanilides	Mc	Idaka et al. (1982)
Aniline	Acetanilide,formanilide	Mc	Cerniglia et al. (1981)
Anthranilic acid	N-Acetylanthranilic acid	Mc	Lubbe et al. (1986)
Benzidine	Mono-and diacetyl derivative	So	Lu et al. (1977)
Bifenox	Acetyl and formyl derivatives	So	Ohyama and Kuwatsuka (1978)
Chlomethoxynil	Acetyl and propionyl derivatives	So	Niki and Kuwatsuka (1976)
4-Chloroaniline	Acetyl and propionyl derivatives	Mc	Engelhardt et al. (1977)
4-Chloroaniline	Acetyl and formyl derivatives	Mc	Freitag et al. (1984)
Chlornitrofen	Acetyl and fomyl derivatives	So	Oyamada and Kuwatsuka (1979)
3,4-Dichloro-4-nitroaniline	Formyl derivative	So	Kearney and Plimmer (1972)
Dinoseb	Acetyl derivative	Mc	Wallnofer et al. (1978)
Linuron	3,4-Dichloroacetanilide	Mc	Funtikova (1979)
4-Toluidine	Formyl and acetyl derivative	Se	Hallas and Alexander (1983)

Mc - تربة مختلطة   so - تربة   se - مياه بحار

فـــى بعض الأحيان فإن مشتقات ن – بروبيونيل ($CH_3CH_2CONHAr$) تتكون . بعـــض الأمــثلة المبكرة مدونة فى الجدول (٧-١٤) . حديثا وجد أن ن – الأستلة تحدث حيث تقوم الكائنات الدقيقة باختزال مركبات داى – تراينترو بما فيها TNT إلى الأمينات العطرية المقابلة وبعدئذ تحدث أستلة الأمينات .

مركبات الأمينات Amines : ن – مثللة N - methylation

الأمينات الأولية قد يحدث لها ن – مثللة والمركب الناتج هو مونومثيل ، داى ميثيل أو كلاهمـــا . كمـــثال فإن الكائنات الدقيقة فى المزرعة يمكن أن تحول الأنيلين إلى ن – ميثيل ، ن ، ن – دايمثيل أنيلين .

الأمينات الثانوية والثلاثية ومركبات ن – الرباعية : التحولات

بعـــض الأميـــنات الثنائية والثلاثية ومركبات النتروجين الرباعية ذات تأثيرات بيئية كبيـــرة . عندما تكون المكونات الإحلالية المرتبطة بالنتروجين ومجاميع الالكيل فإن هذه الأجـــزاء يمكـــن إزالتها . لقد تأكد ذلك من إزالة مجاميع الاثيل والأيزوبروبيل المرتبطة بالنتروجين من مبيد الأترازين للحصول على منتجات ن – غير الكيلية وهى العملية التى تحدث فى التربة وفى المزارع البكتيرية .

$$RNH(CH_2)_nCH_3 \rightarrow RNH_2$$

فـــى هـــذه الحـــالات فـــإن الشق الذى يزال من النتروجين يحدث له إحلال بواسطة الأيدروجين . التمثيل بواسطة البكتريا للأمين الثلاثى قد تؤدى إلى إنتاج الأمين الثنائى كما يحدث مع تحول دوديسيل دايمثيل أمين إلى مركـــب دايمثـــيل أمـــين (Kroon et al., 1994) .

$$CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_2 \rightarrow HN(CH_3)_2$$

على نفس المنوال فإن الترايمثيل أمين يبقى كمنتج عندما تقوم البكتريا بهدم مركبات النتروجين الرباعية هكسا ديسيل ترايمثيل أمونيوم كلوريد .

$$CH_3(CH_2)_{15}\overset{+}{N}(CH_3)_3 \rightarrow N(CH_3)_3$$

الأمينات Amines : ن – أكسدة N- oxidation :

النتـــروجين فـــى الأمينات الأولية قد تتأكسد . النواتج التى تتراكم قد تكون واحدة أو عديد من التفاعلات الآتية :

$$RNH_2 \rightarrow RNHOH \rightarrow RNO \rightarrow RNO_2$$

المنــتجات الأكثــر شيوعا يبدو أنها مركبات النيترو (RNO_2) ولكن الهيدروكسيل أميــنو (RNHOH) أو مشــتقات النيتــروزو (RNO) تظهر كذلك . الأمينات الثانوية (RNHR أو الأمينات الثلاثية [R(R')NR"] قد تتحول إلى ن – أكاسيد المقابلة .

$$R(R')NH \longrightarrow R(R')N \rightarrow O$$

$$R(R')(R'')N \longrightarrow R(R')(R'')N \rightarrow O$$

العديد من الأمثلة مدونة فى الجدول (٧–١٥) .

جدول (٧–١٥) : الوسائط ومنتجات ن – أكسدة الأمينات

Substrate	Products	System	Reference
4-Aminoben-zoate	4-Nitrobenzoate	Mc	Sloane et al. (1963)
2-Amino-4-nitrophenol	2,4-Dinitrophenol	Mc	Madhosingh (1961)
Aniline	Phenylhydroxylamine, nitrobenzene	Mc	Lyons et al.(1984), Russel et al. (1979)
4-Chloroaniline	4-Chlorophenylhydroxyl amine, 4-chloronitrosobenzene	So.mc	Freitag et al.(1984),Kaufman et al. (1973)
3,4-Dichloroaniline	3,4-Dichlorophenyl-hydroxylamine, 3,4-dichloronitrobenzene	Mc	Lee and Kim (1978)
2,6-Dimethylpyridine	N-oxide derivative	Mc	Kost et al.(1977)
Tridemorph	Tridemorph N-oxide	So	Otto and Drescher (1973)

Mc = مزرعة مختلطة   so = تربة

الامينات : التحول إلى المركبات النتروجينية الحلقية غير المتجانسة N- Heterocyclic

فـــى بعـــض الأحيان تتكون سلاسل جديدة من المنتجات فى تمثيل الأمينات العطرية والتـــى فـــيها تنتج مركب حلقى ثانى . إذا كان الوسيط يحتوى ذرة نيتروجين واحدة فإن الحلقـــة الثانـــية تحمل هذا النتروجين . هذا ولو أنه إذا كان الوسيط يحتوى على نتروجين ثانـــى أورثو لمجموعة الأمينو فإن الحلقة الثانية تحتوى كلا ذرتى النتروجين . لذلك فإن الانيلين يتحول فى مياه الصرف إلى ٢- مثيل كونيولين و ٢- نيتروأنيلين يتحول لينتج ٢ - ميثيل ايمينزول (Hallas and Alexander , 1983) . هذا موضح فى الشكل (٧-٤) . بعـــض مبـــيدات الحشـــائش تحتوى على داى اثيل أمينو [$RN(CH_2CH_3)_2$] أو دايبـــروبيل اميـــنو [$RN(CH_2CH_2CH_3)_2$] على الحلقة العطرية والأورثو الخاص بهذه المجاميع هو مجموعة نيترو . هذين المجموعتين يتحولا إلى ايميدازولات فى تفاعل مشابه لذلك الموضح فى الشكل (٧-٤) . هذا النوع من التحول سجل مع الدانيترامين فى التربة والمزرعة الميكروبية (Smith et al. 1973) .

ANILINE → 2-METHYLQUINOLINE

2-NITROANILINE → 2-METHYLBENZIMIDAZOLE

شـــكل (٧-٤) : الـــتكوين الميكروبـــى للمركبات الحلقية غير المتجانسة النتروجينية . ومركب فلوكلورالين فى التربة ومركب اوريزالين فى التربة . فى هده التحولات يفترض ان مجموعة الأمين تختزل ويتكون الاقتران لاضافة ذرة الكربون لواحد أو اثنين من ذرات النتروجين وتقفل الحلقة .

الأمينات Amines : الازدواجية Dimerization

هـناك عدد من الأمينات العطرية تدخل فى تفاعل الازدواجية أو الديمرة . المنتجات قد تكون الأزوبنزينات .

$$ArNH_2 \rightarrow ArN{=}NAr$$

أو الأوكسى بنزينات .

$$ArNH_2 \rightarrow Ar\overset{\overset{O}{\uparrow}}{N}{=}NAr$$

فى بعض الأحيان تدخل ن اضافية لتكوين الترايازين .

$$ArNH_2 \rightarrow ArNHN{=}NAr$$

جدول (٧-١٦) : الوسائط ونواتج ديمرة الأمينات

Substrate	Products	System	Reference
4-Chloroaniline	4,4'-Dichloroazobenzene , 4,4'-dichloroazoxybenzene	Mc.so	Kaufman et al.(1973), Freitag et al.(1987)
4-Chloro-aniline	1,3-Bis(4-chlorophenyl)triazene	Mc	Minard et al.(1977)
3,4-Dichloro-aniline	3,3'4,4'-Tetrachloroazobenzene	So,mc	Bartha and Pramer (1967),Kaufman et al.(1972)
3,4-Dichloro-aniline	1,3-Bis(3,4-dichlorophenyl)triazene	Mc	Corke et al.(1979)
2,4-Dinitro-toluene	2,2'-Dinitro-4,4'-azoxytoluene	Mc	McCormick et al.(1978)
Imugam	3,3'4,4'-Tetrachloroazobenzene	Si	Satiriou et al.(1976)
Karsil	3,3'4,4'-Tetrachloroazobenzene	So	Bartha (1968)
Swep	3,3'4,4'-Tetrachloroazobenzene	So	Baritha and Pramer (1969)
TNT	4,4'-Azoxy-2,2',6,6'-tetranitrotoluene	Mc	McComick et al. (1976)
Trifluralin	Azoxbenzene derivative	So	Golab et al.(1976)

Mc = مزرعة مختلطة   so = تربة

العملية قد تحدث بعد إدخال الأمين العطرى إلى المزارع الميكروبية أو التربة أو قد تـــتطلب الخطـــوات الابتدائـــية لإنتاج الأمين التى يحدث لها حينئذ ديمرة كما فى اختزال مجاميع النيرو فى مركب TNT أو الترايفلورالين أو سلاسل لخطوات أخرى مع المبيدات امـــيوجام ، كارســـيل ، بروبانيل ، سويب لإنتاج المركب العطرى المناسب . العديد من الأمثلة موجودة فى الجدول (٧-١٦) . من الممكن أن خطوة الديمرة قد تكون غير حيوية

الأمينات الثانوية ('RNHR) : ن – نترزة N-Nitrosation

مجامـــيع النيتـــروزو (– NO) قد تضاف إلى الأمينات الثانوية . هذه العملية التى تســـمى ن – نيتروزة وهى ذات أهمية خاصة لأن العديد منه مركبات ن – نيتروزو (فى الغالب تسمى نيتروزو أمينات) وهى سموم مزمنة وفى الغالب عند التركيزات المنخفضة. العديـــد أو معظمـــه تعتبر مواد مسرطنة ومحدثة للطفرات كما أن بعضها يحدث تشوهات خلقية . تفاعل ن – نيتروزو الفعلية تتضمن أمين ثانوى أو نتريت :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>NH + NO_2^- \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>N-NO + OH^-$$

للنتـــريت بتركيـــزات كافية لعملية ن – نيتروزة تتكون من النترات أو الأمونيوم فى العديد من البيئات الطبيعية . الأمينات الثانوية كلية الوجود وقد تتكون فى البيئات الطبيعية والملوثة من الأمينات الثلاثة أو مركبات النتروجين الرباعية .

$$\begin{matrix} R & & R'' \\ & \overset{+}{N} & \\ R' & & R''' \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>N-R'' \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>NH$$

لقـــد ســـجلت ن – نيتروزوية لمركب دايمثيل أمين فى التربة والمزارع الميكروبية والدايفنـــيل أمين فى المزارع ومركب داى أمين فى ماء البحيرات وماء الصرف ومركـ

الترايمثيل أمين فى مياه الصرف والبحيرات والتربة والمزارع الميكروبية (Ayanaba et al., 1973) .

الأمينات : إضافة الكبريت S addition

التحول الجديد الذى لم يلاحظ فى الغالب فى إضافة الكبريت لمحتوى على مجموعة ميثيل إلى الأمين . الوسيط فى المزرعة الميكروبية كان ٦,٢ – دانيترو – ٤ – ترايفلوروميثيل أنيلين (Lusby et al. 1980) .

$$ArNH_2 \longrightarrow ArNH\overset{O}{\overset{\|}{S}}CH_3$$

الكيل أمينات $ERNHALK, RN(ALK)_2, RN^+(ALK)_3$ ، فقد الألكلة :

الأمينات المختلفة المخلقة والطبيعية تحتوى على واحدة أو اثنين أو ثلاثة مجاميع الكيل . العديد من مبيدات الحشائش لها هذه التراكيب . المنتجات المخلقة والطبيعية قد تكون أمينات ثانوية (RNHR') أو ثلاثية. [R (R') NR"] وشقوق الالكيل قد تكون مثيل أو اثيل أو مجاميع البروبيل – فقد الالكيل النتروجينى عملية اختزال من النادر تعريف الجزء الذى سيزال .

$$RNHAlk \longrightarrow RNH_2$$

$$RNAlk_2 \longrightarrow RNHAlk \longrightarrow RNH_2$$

$$>NAlk \longrightarrow >NH$$

بعض الأمثلة موجودة فى الجدول (٧–١٧) .

جدول (٧-١٧) : الوسائط ومنتجات ن – فقد الكلة

Substrate	Products	System	Reference
Atrazine	Mono – and didealkyl derivatives	So,mc	Beynon et al.(1972a), Behki and Khan (1994)
Chlortoluron	Mono – and dideethyl derivatives	So	Gross et al. (1979)
Dimethylethylamine	Ethylamine	Mc	Fahlbusch et al. (1983)
Dinitramine	Mono – and dideethyl derivatives	So	Smith et al. (12973)
Diuron	Mono – and dideethyl derivatives	So,mc	Dalton et al.(1966),Tilmans et al.(1978)
Fluchloralin	Dealkyl derivative	So	Keamey et al.(1976)
Fluometuron	Mono – and dideethyl derivatives	So,mc	Rickard and Camper (1978),Bozarth and Funderburk (1971)
Linuron	Mono – and dideethyl derivatives	Mc	Tillmans et al. (1978)
Monuron	Mono – and dideethyl derivatives	Mc	Tillmans et al. (1978)
Profluralin	Depropyl derivative	Mc	Stralka and Camper (1981)
Simazine	Mono – and dideethyl derivatives	So,mc	Beynon et al.(1972b), Keamey et al. (1965)
Trifluralin	Mono – and didepropyl derivatives	So,mc	Keamey et al.(1976)
Trimethylamine	Dimethylamine	Se,sw,mc	Ayanaba and Aelxander (1973 , 1974)

Mc = مزرعة مختلطة   so = تربة   sw = مياه صرف   se = مياه بحر

الكاربامات (RC – NHR') والأميدات $(\overset{O}{\parallel}{RCNH_2})$: الانقسام

عـــدد من مبيدات الحشائش والمبيدات الحشرية والفطرية من الكاربامات والأميدات توجد بين الكيميائيات الصناعية . هذه قد تتحول إلى حامض الكربوكسيليك المقابل والأمين أو كلاهما . من النادر تعريف ناتجى الانقسام :

بعض الأمثلة موجودة فى الجدول (٧-١٨) .

$$R\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}NHR' \longrightarrow RCOOH + H_2NR'$$

$$R\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}NH_2 \longrightarrow RCOOH + NH_3$$

جدول (٧-١٨) : الوسائط ونواتج انقسام الكاربامات والأميدات

Substrate	Products	System	Reference
Acrylamide	Acrylic acid	So	Nishikawa et al.(1979)
Alachlor	2,4-Diethylaniline	Mc	Tiedje and Hagedorn (1975)
Asulam	Sulfanilamide	Wo,mc	Smith and Milward (1983),Balba et al.(1979)
Barban	3-Chloroaniline	So,mc	Quilt et al.(1979),Wright and Forey , (1972)
Carbendazim	2-Aminobenzimidazole	So	Baude et al.(1974)
2-Chloro-benzamide	2-Chlorobenzoic acid	Mc	Fournier and Catoux (1972)
Diflubenzuron	4-Chlorophenylurea	So,mc	Verloop et al. (1975),Seuferer et al. (1979)
Fluometuron	3-Trifluoromethylaniline	So	Bozath and Funderburk (1971)
Linuron	3,4-Dichloroaniline	Mc	Wallnofer (1969)
Metobromuron	4-Bromoaniline	Mc	Tweedy et al.(1970)
Propanil	3,4-Dichloroaniline	So	Bartha and Pramer (1967)

So = تربة   mc = مزرعة مختلطة

النتريلات $(RC\equiv N)$: التحول إلى الأميدات وأحماض كربوكسيليك

العديد من النتريلات ذات أهمية فى الصناعة أو كمبيدات . قد تتحول هذه المركبات إلى الأميدات أو أحماض الكربوكسيليك المناظرة أو كلاهما . تتابع التفاعل يبدو كالآتى :

$$RC\equiv N \longrightarrow R\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2 \longrightarrow R\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$$

هـذا الـنوع مـن التحول يحدث مع ثلاثة من البنزونتريلات ثنائية الهالوجينية التى تحـدث كمبـيدات آفـات تسـمى دايكلوبينـيل (, Vrtb;ppl ١٩٧٢) فـى التـربة والبروموكسـينيل فـى التربة والمزارع الميكروبية (Collins, 1973) والايوكسينيل فى

المزارع الميكروبية . تحدث تحولات مرادفة مع الاكريلونتريل وكذلك التراى أكريلونتريل فى المزارع الميكروبية ومبيد الحشائش سيانازين فى التربة (Beyhjon et al.1972b) .

مركبات ن - - نيتروزو (نيتروسامينات) : فقد النيتروزوية

كما ذكر فإن مركبات ن – نيتروزو ذات أهمية لأن العديد منها مسرطن أو مطفر أو يحدث تشوهات خلقية عند تركيزات منخفضة . هذه المركبات قد تتحول فى المزارع الميكروبية إلى الأمينات الثانوية المقابلة كما وجد مع مركب ن – نيتروزو دايمثيل أمين . (Royland and Grasso , 1975)

$$(CH_3)_2NNO \rightarrow (CH_3)_2NH$$

آزوبنزينات Azobenzenes : الاختزال : Reduction

فى بعض الأحيان تكون الكائنات الدقيقة قادرة على اختزال مركبات ن و ن – ديمر والأزوبنزين إلى الأمينات المقابلة كما هو الحال مع مركب ٤- أمينو آزو بنزين فى المزرعة الميكروبية ((Idaka et al.1982

$$ArN{=}NAr' \rightarrow ArNH_2 + H_2NAr'$$

مركبات نيترو (RNO_2) : الاختزال

فى تمثيل مركبات النيترو العطرية التى تحتوى مجموعة نيترو واحدة ($ArNO_2$) فإن التحول فى الغالب يستلزم اختزال متتابع لتكوين النيتروزو أو الهيدروكسيل امينو ومركبات الأمينو المناظرة .

$$ArNO_2 \rightarrow ArNO \rightarrow ArNHOH \rightarrow ArNH_2$$

هذا ولو أن المادتين الوسطتين قد لا بكشف عهما وقد يتم اخراجها وثباتها . نفس النوع من التتابع قد يحدث عندما يحتوى الوسيط عل مجموعتين او ثلاثة من النيترو ولكن مجموعة أو أخرى من النيترو فى هذه الحالات قد تحتزل بشكل كامل إلى – NH_2 وقد يحدث اختزال جزئى إلى – NO أو – NHOH أو تظل بدون تغيير . أى من هذه المركبات سيوجد يعتمد على نوع الكائن الدقيق الذى قام بالتحول . الاختزال الكامل تأكد عند تحول النيتروفينولات ، ٤- نيتروبنزويك آسيد ، ٤- نيتروأنيلين إلى مركبات الأمينو المقابلة بواسطة الميكروبات اللا هوائية (Goronsty et al. 1993) . هذه الاختزالات قد

تجرى كذلك بواسطة بعض الكائنات الدقيقة الهوائية وفى البيئات الهوائية . تكوين مركبات ٢- نيتـــروزو - ، ٢- هيدروكســيل أميــنو ، ٢- أمينو -٦- نيتروتولوين من ٦,٢ - دانيتـــروتولوين بواسطة البكتريا والتى تحدث التحول فى خطوات متتابعة ولكن واحد فقط مـــن إحلالات النيترو بينما نوع آخر من البكتريا يكون اثنان من مونو هيدروكسيل أمينو دانيتـــروتولونيات [$(O_2N)_2$ ArNHOH] واثنان من أمينو داينتروتولوين [$(O_2N)_2$ Ar(NH_2)] وكـــذلك داى أميـــنو مونونيتـــروتولوين [(O_2N) Ar $(NH_2)_2$] من مركب ٦,٤,٢ - ترانيترولييوين (TNT) . مع إمكانية واحد أو اثنين أو ثلاثة إحلالات والتى قد تكون - NO_2 ، NHOH، - NO أو NH_2 - فإن المركب المتراكم قد يكون واحد من عديد وقد وجد عديد من المركبات . بالإضافة إلى ذلك وفى بعض الحالات كما فى التحول البكتيرى لمركب ٤,٢ - دانييتروفينول إلى ٢- هيدروكسى - ٥ - نيترو بيتا ٤,٢ - داى انـــيويك أســـيد (Ecker et al. 1992) تظـــل مجموعة نيترو باقية حتى بعد انقسام حلقة البنزين . توجد أمثلة إضافية مدونة فى الجدول (٧-١٩) .

جدول (٧-١٩) : الوسائط ومنتجات اختزال مجاميع النيترو

Substrate	Products	System	Reference
4-Chloronitrobenzene	Nitroso,hydroxylamino,nd amino derivatives	Mc	Corbett and Corbett (1981)
2,6-Dichloro-4-nitroaniline	Amino derivative	So	Van Alfen and kosuge (1976)
1,2-Dinitrobenzene	Nitroaniline	Se	Hallas and Alexander (1983)
2,4-Dinitrophenol	2-Amino-4-nitrophenol	Mc	Madhosingh (1961)
Methyl parathion	Amino methyl parathion	So	Adhiya et al. (1981)
Nitrobenzene	Aniline	Se,mc	Hallas and Alexander (1983), Catwright and Cain (1959)
4-Nitrobenzoic acid	4-Hydroxylaminobenzoic acid	Mc	Gingell (1973)
Nitroluenes	Toluidines	Se	Hallas and Alexander (1983)
Parathion	Aminoparathion	So	Adhya et al. (1981)
RDY	Trinitrosotriazine	Se	McComick et al.(1980)
TNT	4-Amino-2,6-dinitrotoluene	Gw,so	Pereira et al.(1979),Penningtoh and Patrick (1990)
3-Trifluoro-methyl-4-nitrophenol	Amino derivative	Sw	Bothwell et al. (1973)

Mc - مزرعة مختلطة so - تربة se - مياه بحار gw - مياه أرضية sw - مياه صرف

مركبات نيترو : فقد النترتة بالتحلل المائى Hydrolytic denitration

بعض الكائنات الدقيقة قادرة على إزالة مجموعة النيترو بواسطة التحلل المائى تاركة مجموعة ايدروكسيل مكانها . يفترض أن ذرة النتروجين N تنفرد على صورة نتريت :

$$RNO_2 + H_2O \rightarrow ROH + NO_2^- + H^+$$

هذا تأكد فى التحول الذى يحدث فى المزارع الميكروبية لمركب ٤- نيتروفينول إلى هيدركونـــيوم (Gibson & Spain , 1991) ومبيد الحشائش DNOC (٦,٤ - دانيترو - أورتو - كريزول) إلى ٥,٣,٢ - تراى هيدروكسى تولوين (Tewfit and Evans , 1966) ومركب ٣,١ - دانيتروبنزين إلى النيتروفينول (Dey and Godbole , 1986)

مركبات نيترو : فقد النترتة بالاختزال Reductive denitration

$$ArNO_2 \rightarrow ArH$$

لقـــد تأكـــد هـــذا التحول بواسطة البكتريا التى تحول ٥,١ - دانيتروبنزين إلى ٥ - نيتروبنزين (Dopathy et al., 1994) .

إسترات النترات ($RONO_2$) الانقسام

$$RONO_2 \rightarrow ROH$$

اســـترات المونو - ، الداى - ، التراى نترات تتعرض للانهيار الحيوى حيث يحدث إحـــلال مجموعة الايدروكسيل OH - بمجموعة ONO2 - النواتج تكون مونو ، داى ، تـــراى هيدروكســـى . كمـــثال فـــإن مـــركب جلسريل تراى نترات (يطلق عليه بشيوع نيتروجلســـرين) يـــتحول فى خطوات متتابعة بواسطة المزارع الميكروبية إلى جليسرول دانيترات وبعد ذلك إلى مشابهات جليسرول مؤنونترات وفى النهاية إلى جليسرول . على نفـــس المنوال فإن الاثيلين جليكول دانيترات ينهار بواسطة البكتريا إلى الاثيلين جليكول . فى هذه استرات النترات يمكن توضيح التتابع كما يلى :

$$R(ONO_2)_3 \rightarrow HOR(ONO_2)_2 \rightarrow (HO)_2RONO_2 \rightarrow (HO)_3R$$

الرابطة كربون – كبريت : الانقسام Cleavage C – S

عـــدد مـــن المـــركبات الهامـــة بيئـــيا تحتوى على روابط ك – كب . هذه تتضمن الثيواثيـــرات (RSR') وأحمـــاض السلفونيك (RSO_3H) . من الشائع أن طبيعة تفاعل الانقســـام غيـــر مؤكدة بسبب قلة عدد المركبات التى عزلت . مع الثيواثيرات تنتج الثيول (RSH) كما فى حالة المثيونين والاثيونين فى التربة . يحدث نوع مشابه من التحول الذى يؤدى إلى هدم مركب أودرام فى المزرعة الميكروبية :

$$RSR' \rightarrow RSH$$

فـــى انهـــيار المبيد الحشرى ملاثيون فى التربة والمزارع الميكروبية ثم تعريف كلا مركبـــى الانقســـام وكل منها تحت ظروف مختلفة من الاختبارات ويبدو أن التفاعل يمثل بهذه المعادلة :

$$RSR' \rightarrow RSH + HR'$$

الملاثيون ليس ثيواثير ولكن بدلاً من ذلك ترتبط ذرة الكبريت مع ذرة كربون واحدة وذرة فوسفور واحدة.

فـــى تمثيل المركبات الأخرى فإن انقسام الرابطة ك – كب يؤدى إلى تكوين مشتق هيدروكســـى كما فى حالة مبيد الحشائش أميثرين فى المزرعة الميكروبية (Cook and Hutter , 1982) .

$$RSR' \rightarrow ROH$$

أو يتكون مشتق كربـــونيل أحيانـــاً كمـــا فى حالة المبيد الفطرى دينمرت فى التربة (Ohkawa et al., 1975) :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!>\! CHSR'' \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!>\! C{=}O$$

هـــذا بيـــنما مبيد الحشائش أوربينكارب ينهار وينتج حامض السلفونيك (Ikeda et al.1986) :

$$RCH_2SCR' \longrightarrow RCH_2SO_3H$$

(with C=O on the thioester carbon)

العديـــد مـــن المـــواد ذات النشاط السطحى Surfactants هى أحماض سلفونيك أو سلفونات . هذه المركبات تستخدم على نطاق واسع كمنظفات . فى المزرعة تقوم الكائنات الدقيقة بتمثيل السلفونات البسيطة مثل بنزين سلفونات و ٤ – تولوين سلفونات إلى مركبات هيدروكسى . ينفرد الكبريت على صورة سلفات أو سلفيت ((Cin and Fovrr , 1966 :

$$RSO_3H \rightarrow ROH$$

فى انهيار الكيل بنزين سلفونات الذى فيه يرتبط السلفونات بحلقة البنزين فإن الانقسام ينتج مركب هيدروكسى كذلك وسلفيت أو سلفات :

$$ArSO_3H \rightarrow ArOH$$

إسترات السلفات $(ROSO_3H)$: الانقسام

انقســـام هــذه الاســترات يعطى الكحولات المناظرة . السلفات قد تكون الناتج غير العضوى (Van Ginkel , 1996) :

$$ROSO_3H \rightarrow ROH$$

هــناك مثالان هما التحول الميكروبى لمركب صوديوم دوديسيل سلفات (المادة ذات الجــذب الســطحى SDS) إلــى دوديكانــول وتحــول مبــيد الحشائش ٢ – (٤,٢ – دايكلوروفينوكســـى) إثيل سلفات إلى ٢– (٤,٢ – دايكلوروفينوكسى) ايثانول فى التربة أو المزرعة الميكروبية .

الثيولات (RSH) : المثللة Methylation

العديـــد من الثيولات معروف أنها تحدث لها مثللة كما فى البنزين ثيولات الاحلالية فى مياه الصرف وفى المزرعة الميكروبية (Drotar and Fall , 1985) :

$$ArSH \rightarrow ArSCH_3$$

الثيولات Thiols : الديمرة Dimerization

العديد من الثيولات البسيطة تتحول إلى ديمرات :

$$RSH \rightarrow RSSR$$

كمـــثال ٤ - ميركابتوبنـــزوات فـــى المزرعة الميكروبية يتحول إلى مركب ٤,٤ - دايثيوبنـــزوات مـــع تكوين دايمثيل دايسلفيد من المثيونين فى التربة وقد يحدث ذلك كتتابع لتكوين المواد المتوسطة لثيول الميثان (ch3sh) . عدد من المبيدات التى تحتوى الكبريت تتحول إلى دايمر تحتوى على دايسلفيد (- - SS) ويفترض أن هذا يحدث بعد أن يتحول المبـــيد أولا إلـــى الثيول كما فى البنثيوكارب فى المزرعة الميكروبية ومركب أزينوفوس مثيل ومركب ديثمرت والهينوزان فى التربة .

الثيواثيرات ('RSR) : الأكسدة ('Thioethers (RSR

هناك عدد من المركبات الطبيعية والمخلقة ذات أهمية بيئية خاصة وهى الثيواثيرات. لقد بذلت مجهودات كبيرة لدراسة تحولها بسبب أن بعض هذه المبيدات تستخدم على نطاق واســـع . من الناحية الخصائصية فإن هذه المركبات تتأكسد إلى السلفوكسيدات والسلفونات المناظـــرة . قائمـــة مـــن المبيدات الحشرية التى تحتوى على الثيواثيرو مبيدات الأعشاب والمبيدات الحشرية التى فيها الكبريت ((S تتأكسد إلى سلفوكسيد و / أو سلفون موجود فى الجدول (٧-٢) .

جدول (٧-٢٠) : الوسائط ونواتج أكسدة الثيواثيرات

Substrate	Products	System	Reference
Aldicarb	Sulfoxide,sulfone	So	Richey et al.(1977)
Benthiocarb	Sulfoxide	So	Ishikawa et al.(1976)
Carboxin	Sulfoxide,sulfone	So,sw,mc	Chin et al.(1970),Wallnofer et al. (1972)
Disulfoton	Sulfoxide,sulfone	So	Clapp et al.(1976)
Ethiofencarb	Sulfoxide,sulfone	So,sw	Drager (1977)
Fensulfoton	Sulfone	So	Chisholm (1974)
Fenthion	Sulfoxide	Mc	Wallnofer et al,(1976)
Phorate	Sulfoxide,sulfone	So,mc	Lichrenstein et al.(1974),Le Patourel and Wright (1976)
Terbutryn	Sulfoxide	Sd	Muir and Yarechewski (1982)

So = تربة   sw = مياه صرف   mc = مزرعة مختلطة   sd = رواسب القاع

$$RSR' \longrightarrow RS(=O)R' \longrightarrow RS(=O)_2R'$$

يحدث نفس التحول حيث تقوم الكائنات الدقيقة فى المزرعة الميكروبية بأكسدة مركب داينبزوفين وهو ثيواثير غير ابادى كمبيدإلى السلفوكسيد المناظر . هناك دليل على حدوث اختـــزال للسلفوكســـيدات مـــثل سلفوكسيد الفورات الذى يختزل فى التربة وسلفوكسيدات مركب فينسلفوثيون والدايمثيل سلفيد الذى يختزل فى المزرعة الميكروبية .

$$R\overset{O}{\overset{\|}{S}}R' \longrightarrow \dot{R}SR'$$

الدايسلفيدات (Disulfides (RSSR : الانقسام

الدايســـلفيدات ثيرام معروف أنه ينقسم . ناتج الانقسام لهذا المبيد الفطرى فى التربة والمزرعة الميكروبية هو الناتج الاختزالى للمونومير .

RSSR → RSH

إسترات الفوسفات Phosphate esters : الانقسام

عدد من المبيدات الحشرية عبارة عن إسترات الفوسفات . هذا هو التركيب العام .

$$(AlkO)_2P(=O)OR$$

حـــيث AL قد تكون مجموعة ميثيل أو اثيل . تركيب الشق R يتفاوت بشكل كبير . المنتجات التقليدية لانهيارها تشمل مشتق مونو الكيل (I) والمركب عديم الالكلة II والداى الكيل فوسفات III و/ أو واحد أو العديد من نواتج التمثيل التى تتكون من مجموعة

$$\underset{I}{(AlkO)(HO)P(=O)-OR} \qquad \underset{II}{(HO)_2P(=O)-OR} \qquad \underset{III}{(AlkO)_2P(=O)OH}$$

هـذه المنـتجات تتـتج مـع انهـيار الكلورفينفـيفوس ومبيد الجاردونا فى التربة والدايكلوروفوس فى المزرعة البكتيرية .

الفوسفوروثيوات Phosphorothioates : الانقسام

مجموعة من الفوسفوروثوات تمثل مبيدات حشرية قوية وفعالة .

$$(AlkO)_2P(=S)-OR$$

فى هذا المقام الالكيل الشائع يكون مجموعة ميثيل أو اثيل وتركيب R تتفاوت بشكل عريض . نواتج الانهيار قد تكون واحد أو أكثر من الآتى :

مشـتق أحـادى الالكيل (I ، داى الكيل فوسفوروثيوات) (II ومركب هيدروكسى مشتق من مجموعة R المذكورة على صورة ROH) :

$$\underset{I}{(AlkO)(HO)P(=S)-OH} \qquad \underset{II}{(AlkO)_2P(=S)-OH} \qquad ROH$$

الأمثلة موجودة فى الجدول (٧-٢١) .

جدول (٧-٢١) : منتجات انهيار الفوسفوروثيوات

Substrate	Products	System	Reference
Chlorpyrifos	ROH	So	Racke et al. (1994)
Cyanox	Monodealkyl derivative,ROH	So	Chiba et al.(1976)
Dasanit	Dialkylphospho-rothioate	Mc	Rosenberg and Alexander(1979)
Diaizinon	ROH	So,mc	Sethunathan and Pathak (1972),Sethunathan and Yoshida (1973a)
Diazinon	Dialkylphorothioate	So	Konrad et al.(1967)
Fenitrothion	Monodealkyl derivative ROH	So	Takimoto et al.(1976)
Fenitrothion	Dialkylphosphorothioate , ROH	Mc	Miyamo et al.(1966),Baarschers and Heitland (1986)
Fenthion	ROH	Mc	Wallnofer et al.(1978)
Methyl parathion	ROH	So	Misra et al. (1992)
Parathion	Monodealkyl derivative , ROH	So	Adhya et al. (1981),Sethunathan and Yoshida (1973b)
Parathion	Dialkylphosphorothioate , ROH	Mc	Munnecke and Hsieh (1976)

So = تربة　　mc = مزرعة مختلطة

بالإضافة إلى ذلك وكما سيوضح فيما يلى فإن ذرة الكبريت قد يحدث لها إحلال بذرة الاكسجين ومن ثم فإن المنتجات قد تكون على النحو التالى :

$$(AlkO)(HO)P(=O)-OR \qquad (AlkO)_2P(=O)-OH$$

degradation : الانهيار : Phosphorothiolates فوسفوروثيولات

بعض المبيدات الحشرية تمثل الفوسفوروثيولات ولها التركيب التالى :

AlkO O
\ ||
PSR
/
AlkO

الدراسات على أحد المركبات المسمى كيتازين أ (حيث الالكيل عبارة عن مجموعة أيزوبروبيل) أظهر أن المنتجات فى التربة والمزرعة الميكروبية تشمل الآتى :

AlkO O
\ ||
PSH
/
AlkO

AlkO O
\ ||
POH
/
AlkO

فوسفورو دايثيوات Phosphorodithioates : الانقسام

بعض المبيدات الحشرية تتبع الفوسفورو دايثيوات :

AlkO S
\ ||
PSR
/
AlkO

الـنواتج التـى تكـونت من الملاثيون والدايمثوات والترايثيون فى التربة والمزرعة الميكروبية أو كلاهما تشمل هذه التراكيب :

AlkO S
\ ||
PSR
/
HO

AlkO S
\ ||
PSH
/
AlkO

AlkO O
\ ||
POH
/
AlkO

الفوسفونات Phosphonates : الانقسام Cleauage :

تستخدم الفوسفات لأغراض عديدة . بعض منها مبيدات حشرية ومن أكثر مبيدات الحشائش شيوعاً الفوسفونات . بالإضافة إلى ذلك فإن بعضاً منها عبارة عن غازات أعصاب تستخدم فى الحروب الكيميائية وهى من الفوسفات . تختلف هذه المجموعة عن الفوسفات العضوية حيث أن الفوسفور فى الفوسفونات يرتبط مباشرة بذرة الكربون . بسبب الرابطة ك – فو فإن مصيرها فى البيئة يختلف بشكل واضح عن مصير الفوسفات العضوية .

انقسام الرابطة ك – فو للفوسفونات يبدو أنها تتضمن تمثيل بالتحلل المائى فى حالة مبيد الحشائش جليفوسات ومبيد الحشرات ترايكلوروفون وكذلك الميثيل والاثيل فوسفونات ومركب الفينيل فوسفونات .

$$RP(=O)(OH)-OH + H_2O \rightarrow RH + HOP(=O)(OH)-OH$$

من المثير للاهتمام إذا كانت R عبارة عن فينيل أو ميثيل أو مجموعة اثيل فإن الناتج يكون بنزين أو ميثان أو اثيان .

تراى أريل فوسفات Triaryl phosphates : الانقسام

تراى أريل فوسفات تستخدم فى إعاقة النيران أو كمواد إضافية للشحوم والسوائل الهيدروليكية . المركبات التى درست مصيرها فيها مجموعتى لا إحلالية للفينيلات وقد تكون أيزوبروبيل أو مجموعة تترا – بيوتيل فينيل . إذا كانت كل من مجاميع الأريل الثلاثة تمثل R فإن التفاعل يكون كما يلى :

$$ArOP(=O)(OAr)OAr \rightarrow ArOP(=O)(OH)OAr + ArOH$$

فى الرواسب (Heitkamp et al., 1984 , 1986) .

تحول P = S إلى P = O

P = S فو - كب للمبيدات الحشرية فى الفوسفورو ثيولات قد تتحول إلى P = O :

AlkO(AlkO)P(=S)—OR → AlkO(AlkO)P(=O)—OR

هـــذا التفاعل يحدث مبيد الباراثيون كوسيط فى المزارع الميكروبية ومع الباراثيون والكلوربيريفوس والديازينون فى التربة .

علـــى نفس المنوال فإن الرابطة P=S للفوسفورو دائيوات تتحول إلى مشتق P = O كما هو الحال مع مبيد الدايمثوات الذى يضاف للتربة .

AlkO(AlkO)P(=S)—SR → AlkO(AlkO)P(=O)—SR

هذه التحولات مؤثرة لأنها تمثل نوع من التنشيط حيث تؤدى إلى إنتاج مركبات أكثر سمية عن البادئيات.

تفاعلات الإضافة Addition reactions

معظـــم التفاعلات التى ذكرت قبلاً كانت تفاعلات انهيار حيث تصبح الجزئيات أقل تعقـــيداً . بعـــض التحولات الميكروبية تؤدى إلى تكوين منتج أكثر تعقيداً من الوسيط مثل ديمـــرة N – N و S – S و ن – نيتـــروزية التـــى وصفت قبلاً . الاقترابات والديمرية المحـــذودة والتـــى نوقشـــت فى البداية تـــؤدى إلى تكوين مركبات أكثر تعقيداً عن المادة البادئة.

إدخـــال مجمـــوعة مثـــيل تمثل كذلك تفاعل إضافة . مجاميع المثيل قد تضاف إلى الأكسجين أو النتروجين أو المثيلة التأكسدية أو المثيلة النتروجينية والمثيلة الكبريتية . ولو

$ArH \rightarrow ArCH_3$

أن الميكانيكية غير معروفة والتحول قد يكون نادراً فإن مجاميع المثيل قد تضاف إلى الحلقات العطرية كما فى التحول الميكروبى لمركب ٤,٤ – دايكلوروبنزفينون إلى ٤ – كلوروبنزفينون التى تحمل مجموعة مثيل على الحلقة . قد تحدث مثللة لعناصر أخرى لأعطاء CH_3Hg^T ، $CH_3H_gCH_3$ ، $CH_3S_eCH_3$ ، $CH_3T_eCH_3$ [4] ومثللة عناصر الزرنيخ As والقصدير Pb والاسترنشيوم Sn وعناصر أخرى . لقد تم وصف نترتة المركبات العطرية كذلك . لذلك فإن الحلقة العطرية للمبيد داى اثيوفينكارب يتحول إلى ٤,٣ – داى ايزوكسى –٦– نيتروكاربانيليت فى التربة ((Sakata et al. 1992 والمبيد كلوروديميفورم يتحول إلى مركب نيترو فى التربة (Iwan et al., 1976) .

$ArH \rightarrow ArNO_2$

النتريلات (RC ≡ N) تتكون فى بعض التفاعلات كما فى تحول الددت إلى بيس (٤– كلوروفينيل) نتريل فى مياه الصرف ((Albone et al., 1976 :

$$Ar_2CHCCl_3 \rightarrow Ar_2CHC \equiv N$$

ليس كما هو معروف تحول المركبات العضوية إلى السلفات مع مركب هيدروكسى كبادىء :

$$ROH + H_2SO_4 \rightarrow ROSO_3H + H_2O$$

لقد اقترح هذا النوع من العملية فى تحول البيرين بواسطة الفطر إلى ١ – بيرينيل سلفات (Lange et al. 1994) و ١ – هيدروكسى – ٨ – بيرينيل سلفات (Wunder et al. ١٩٩٤) وهيدروكسى بيرين تميل للتكوين وحينئذ تتحول إلى استر سلفات . الكائنات الدقيقة فى المزرعة الميكروبية تكون قادرة كذلك على تحويل بيفينيل إلى إستر سلفات ويميل لتكوين وسيط هيدروكسى بيفينيل .

العديـد مـن المبـيدات تتحول إلى سلفونات (RSO_3H) كما فى الكلوروميثيل ($-CHCl$) للالاكلـور فى المياه السطحية والأرضية والبروباكلور والأسيتوكلور فى التربة (Feng , 1991) .

$$RCH_2Cl \rightarrow RCH_2SO_3H$$

فـى حالات قليلة تضاف مجموعة مثيل ثيو (CH_3S^-) إلى المركب العطرى كما فـى تحـول بنتاكلوروبنزين (PCNB) إلى بنتاكلوروثيو أنيول فى المزرعة الميكروبية وفى التربة (Nakanishi,1972) .

$$ArNO_2 \rightarrow ArSCH_3$$

بعـض الإضافات المختلفة قد تكون عمليات متعددة الخطوات ولكن المواد الوسيطة ليست معروفة أو لا تتراكم فى المزرعة أو فى البيئات الطبيعية والملوثة .

REFERENCES

Adhya, T.K., Sudhakar-Barik, and Sethunathan, N., Pestic. Biochem. Physiol. 16, 14-20 (1981).

Adrian. N.R., and Suflita, J.M., Appl. Environ. Microbial. 56, 292-294 (1990).

Ayanaba, A., and Alexander, M.J., Environ. Qual. 3, 83-89 (1974).

Baggi, G., Barbieri, P., Galli, E., and Tollari, S., Appl. Environ. Microbial. 53, 2129-2132 (1987).

Bartha, R., and Pramer, d., Science 156, 1617-1618 (1967).

Bisaillon, J.G., Lepine, F., Beaudet, r., and Sylvestre, M., Can. J. Microbiol. 39, 642-648 (1993).

Boopathy, R., Manning, J., Montemagno, C., and Rimkus, K., Can. J. Microbiol. 40, 787-790 (1994).

Burback, B.L., and Perry, J.J., Appl. Environ. Microbial. 59, 1025-1029 (1993).

Castro, C.e., Wade, R.s., and Belser, N.O., J. Agric. Food chem.. 31, 1184-1187 (1985).

Child, J., and Willetts, A., Biochim. Biophys. Acta 538, 316-327 (1976).

Chisholm, D., Can. J. Plant Sci. 54, 667-671 (1974).

Corke, C.T., Bunce, N.J., Beaumont, A.L., and Merrick, R.L., J. Agric. Food chem.. 27, 644-649 (1979).

Cserjesi, A.J., and Johnson, E.L., Can. J. Microbiol. 18, 45-49 (1972).

Daughton, C.G., Cook, A.M., and Alexander, M., FEMS Microbil.. Lett. 5, 91-93 (1979).

deKlerk, H., and van der Linden, A.C., Antonie van Leeuwenhock 40, 7-15 (1974).

Durhum, D.R., and Perry, J.J., J. Gen. microbial. 105, 39-44 (1978).

Ecker, S., Widmann, T., Lenke, H., Dickel, O., Fischer, P., Bruhn, C., and Knackmuss, H.J., Arch. Microbial. 158, 149-154 (1992).

Egli, C., Scholtz, R., Cook, A.M., and Leisinger, T., FEMS Microbiol. Lett. 43, 257-261 (1987).

Engelhardt, G., Wallnofer, P., Fuchsbichler, G., and Baumeister, W., Chemosphere 6, 85-92 (1977).

Fathepure, B.Z., and Tiedje, J.M., Environ. Sci. tedinol. 28, 746-752 (1994).

Feng, P.C.C., Pestic. Biochem. Physiol. 40, 136-142 (1991).

Focht, D.D., and Alexander, NM., Science 170, 91-92 (1970).

Freitag, D., Scheunert, I., Klein, W., and Korte, F., J. agric. Food Chem. 32, 203-207 (1984).

Funtikova, N.S., Mikrobiologiya 48, 57-61 (1979).

Gardiner, J.A., Rhodes, R.C., Adams, J.B., Jr., and Soboczenski, E.J., J. agric. Food Chem. 17, 980-986 (1969).

Gibson, D.T., Roberts, R.L., Wells, M.C., and Kobal. V.M., Biochem. Biophys. Res. Common. 50, 211-219 (1973).

Gorontzy, T., Kuver, J., and Blotevogel, K.H., J. gen. microbial. 139, 1331-1336 (1993).

Gupta, M., Sharma, D., Suidan, M.T., and Sayles, G.D., Water Res. 30, 1377-1385 (1996).

Haidour, A., and Ramos, J.L., Environ. Sci. Technol. 30, 2365-2370 (1996).

Hallas, L.E., and Alexander, M., Appl. Environ. Microbial. 45, 1234-1241 (1983).

Heitkamp, M.A., Huckins, J.N., Petty, J.D., and Johnson, J.L., Environ. Sci. Technol. 18, 434-439 (1984).

Hyman, M.R., Page, C.L., and Arp, D.J., Appl. Environ. Microbial., 60, 3033-3035 (1994).

Idaka, E., Ogawa, T., Horitsu, H., and Yatome, C., Eur. J. appl. Microbial. Biotechnol. 15, 141-143 (1982).

Ishida, M., in "Environmental Toxicology of Pesticides" (F.M. Matsumura, G.M. Boush, and T. Misato, eds.), pp. 281-306. Academic Press, New York, 1972.

Ishikawa, K., Nakamura, Y., and Kuwatsuka, S., J. Pestic. Sci. 1, 49-57 (1976).

Jain, R.K., Dreisbach, J.H., and Spain, J.C., Appl. Environ. Microbiol. 60, 3030-3032 (1994).

Johnson, W.G., and Lavy, T.L., J. Environ. Qual. 24, 487-493 (1995).

Kaufman, D.D., Plimmer,J.R., Iwan, J., and Klingebiel, U.I., J. Agric. Food. Chem.. 20, 916-919 (1972).

Kiehlmann, E., Pinto, L., and Moore, M., Can. J. microbilo. 42, 604-608 (1996).

Komatsu, T., Omori, T., and Kodama, T., Biosci. Biotechnol. Biochem. 57, 864-865 (1993).

Konrad, J.G., Armstrong, D.E , and Chesters, G., Agron. J. 59, 591-594 (1967).

Laanio, T.L., Kearney, P.C., and Kaufman, D.d., Pestic. Biochem. Physicol. 3, 271-277 (1973).

Lambert, M., Kremer, S., Sterner, O., and anke,H., Appl. Environ. Microbiol. 60, 3597-3601 (1994).

Lee, J.K., and Kim, K.C., Hanguk Nonghwa Hokhoe Chi 21, 197-203 (1978), Chem. Abstr. 90, 99948 (1979).

Lenfant, M., Hunt, P.F., Therier, L.M., Pinte, F., and Lederer, E., Biochim. Biophys. Acta 201, 82-90 (1970).

Lu, P.Y., Metcalf, R.L., Plummer, N., and Mandel. D., Arch. Environ. Contam. Toxciol. 6, 129-142 (1977).

Maghaddam, A.P., Abbas, R., Fisher, J.W., Stavrono, S., and Lipscomb, J.C. Biochem. Biophys. Re. commun. 228, 639-645 (1996).

Matsumura, F., and Boush, G.M., Science 153, 1278-1280 (1966).

McCormick, N.G., Cornell, J.H., and Kaplan, A.M., Appl. Environ. Microbial. 35, 945-948 (1978).

Modrzakowski, M.C., and Finnerty, W.R., Arch. Microbial. 126, 285-290 (1980).

Murado Garcia, M.A., Rev. agroquim. Technol. Aliment. 13, 559-566 (1973), chem.. abstr. 81, 34208 (1974).

Nakanishi, T., Ann. Phytopathol. Soc. 38, 249-251 (1972).

Neu, H.J., and Ballschmiter, K., Chemosphere 6, 419-423 (1977).

Noguera, K.R., and Friedman, D.L., Appl. Environ. Microbial. 62, 2257-2263 (1996).

Oyamada, M., and Kuwatsuka, S., J. pestic. Sci. 4, 157-163 (1979).

Pa, L.T., Chung, K.Y., Thomas, J.E., Obreza, T.A., and Dickson, D.W., J. nematol. 27, 249-257 (1995).

Penington, J.C., and Patrick, W.H., Jr., J. Environ. Qual. 19, 559-567 (1990).

Pereira, W.E., Short, D.L., Manigold, D.b., and Roscio, P.K., Bull. Environ. Contam. Toxicol. 21, 554-562 (1979).

Quilt, P., Grossbard, E., and Wright, S.J.L., J. appl. Bacterial. 46, 431-442 (1979).

Ramos, J.L., Haidour, A., Duque, E., Pinar, G., Calvo, v., and Oliva, J.M., Nature Biotechnol. 14, 320-322 (1996).

Richard, R.W., and Camper, N.d., Pestic. Biochem. Physiol. 9, 183-189 (1978).

Rieck, C./E., Diss.Abstr. Int. B30, 3945 (1970).

Russel, S., Zesz. Nauk Szk. Gl. Gospod. Wiejsk-Akad. Roln. Warszawie, Roxp. Nauk 101 (1979), Chem. Abstr. 92, 1524 (1980).

Sayama, M., Inoue, M., Mori, M.A., Maruyama, Y., and Kozuka, H., Xenobiotica 22, 633-640 (1992).

Schmidt, S., Wittich, R.M., Erdmann, D., Wilkes. H., Francke, W., and Fortnagel, P., Appl. Environ. Microbiol. 58, 2744-2750 (1992).

Seyfried, B., Glod, G., Schocher, R., Tschech, A., and Zeyer, J., Appl. Environ. Microbial. 60, 4047-4052 (1994).

Smith, A.E., and Cullimore, D.R., Can. J. microbial. 20, 773-776 (1974).

Sullivan, J.P., and Chase, H.A., Appl. Microbial. Biotechnol. 45, 427-433 (1996).

Takimoto, Y., Hirota, M., Insui, H., and Miyamoto, J., J. pestic. Sci. 1, 131-143 (1976).

Tiedje, J.M., and Hagedorn, M.L., J. Agric. Food Chem. 23, 77-82 (1975).

Tweedy, B.G., Loeppky, C., and ross, J.A., J. agric. Food Chem. 18, 851-853 (1970).

Uchiyama, H., Nakajima, T., Yagi, O., and Nakahara. T., Appl. Environ. Microbial. 58, 3067-3071 (1992).

Voorman, R., and Penner, D., Arch. Environ. Contam. Toxicol. 15, 595-602 (1976).

Walker, W.W., and Stojanovic, B.J., J. Environ.qual. 3, 4-10 (1974).

Wallnofer, P.R., Weed Res. 9, 333-339 (1969).

Wright, S.J.L., and Forey, A., Soil Biol. Biochem. 4, 207-213 (1972).

Yamada, H., Asano, y., Hino, T., and Tani, Y., J. ?Ferment. Technol. 57, 8-14 (1979).

Yu, C.C., and Sanborn, J.R., Bull. Environ. Contam. Toxicol. 13, 543-550 (1975).

Zinder, S.H., and Brock, T.D., J. Gen. microbial. 105, 335-342 (1978).

الباب الثامن

تكنولوجيا المعالجة الحيوية : فى داخل وخارج الموقع وفى الوسط الصلب وفى المفاعلات الحيوية

أولاً : تكنولوجيا المعالجة الحيوية فى داخل الموقع وفى الوسط الصلب

فى السنوات الحديثة شهد العالم تطور مذهل وضخم فى الاستخدام العملى والمسيطر علـيه للكائــنات الدقيقة فى هدم وتحطيم الملوثات الكيميائية . هذه التكنولوجيات المتباينة تعــتمد على أنشطة الانهيار الحيوى للكائنات الدقيقة وتركز على تحفيز العمليات الجارية الخاصــة بالانهــيار الحــيوى البطــىء فى الطبيعة أو التكنولوجيات التى تجعل المركب الكيميائــى فى تلامس مع الكائنات الدقيقة فى بعض أنواع المفاعلات التى تسمح بالتحول الســريع . فى العديد من الحالات كان التركيز ينصب على المواقع الموجودة للتلوث وهذه التكنولوجــيات حظيت بالتسمية المعالجة الحيوية أو Bioremediation . هذا الاصطلاح مناســب ويتســم بالــذكاء بسبب أن المصطلح Remedy أو المعالجة قد استخدم مع هذه المشــكلة . الاقتــرابات التى تتناول صرف المصانع فى الغالب تعتبر من صلب المعالجة الحــيوية ولــو أنهــا قــد تســمى باصطلاح أكثر ملائمة وهو المعالجة الوقائية الحيوية "Bioprophylaxis" .

المعالجــة الحيوية للمواقع الملوثة مجال جديد لاقى كثير من التحفيز والمساعدة كما فــى العديــد من التكنولوجيات المتغيرة ومن ثم فإن استخدام العمليات الميكروبية لتحطيم الكيميائــيات ليست فكرة جديدة ولا تكنولوجيا جديدة . هذه العمليات استخدمت خلال حقب متــتابعة بغرض التخلص من الكيميائيات فى مياه الصرف الجارية . الصناعات التى فيها نظــم معالجة حيوية للصرف وكذلك لهدم وتكسير الكيميائيات فى المناطق السكنية بعلم أو بــدون معــرفة بواسطة نظم معالجة مخلفات البلديات . حقيقة أن العديد من المركبات لا تــتحطم ليس بالضرورة أن تكون بسبب غياب الكائنات الدقيقة التى تقوم بالانهيار الحيوى ولكن بسبب أن النظم كانت ملائمة للأغراض المختلفة .

هــدف الانهيار الحيوى هدم الملوثات العضوية للتركيزات قد لا يمكن الكشف عنها لصغرها أو إذا كان يمكن الكشف عنها إلى تركيزات أقل من الحدود الموضوعة على أنها آمــنة أو مقــبولة بواسطة الوكالات التشريعية . الانهيار أو المعالجة الحيوية تستخدم لهدم الكيميائــيات فــى الأراضــى والمــياه الأرضية ومياه الصرف والحمأة ونظم المخلفات الصــناعية والغــازات . قائمة المركبات التى تتعرض للهدم الحيوى بواحدة أو أخرى من

عملـيات المعالجـة الحيوية طويلة بشكل ملفت . ولو أنه بسبب أن هذه المركبات واسعة الانتشـار كمـا تمـثل أضـرار صـحية وبيئية وكذلك فهى حساسة لفقد السمية بواسطة الميكروبات فقد توجه الاهتمام الأكبر للزيت ومنتجات الزيت والجازولين ومكوناته وكذلك الايدروكـربونات العطـرية عديـدة الحلقـات والمـركبات الأليفاتـية الكلورينـية مثل تـرايكلوروواثيلين (TCE) والتتراكلوروواثيلين (تسمى كذلك بيركلوروواثيلين أو PCE) والايدركـربونات العطـرية الكلورينـية . ولو أن المعادن لا تنهار حيوياً إلا أنها تلاقى الاهـتمام فى المعالجة الحيوية لأنها قد تتغير أو تصبح أقل ضرراً بفعل الكائنات الدقيقة . سوف نتناول معالجة أو هدم المعادن فى موضع لاحق من هذا الكتاب .

يجـب أن تـتحقق بعـض المعايير حتى يمكن اعتبار المعالجة الحيوية من الوسائل العملية للمعالجة :

أ – يجـب وجـود الكائـنات الدقيقة التى توفر نشاط التمثيل الهدمى Catabolic activity .

ب– هـذه الكائنات يجب أن تكون عندها المقدرة على تحويل المركب عند معدلات معقـولة وجعـل التركيـز عند مستويات تتوافق مع المستويات القياسية من قبل الوكالات التشريعية .

ج– يجـب ألا تنـتج نـواتج سامة عند التركيزات التى يراد تحقيقها خلال عمليات المعالجة الهدمية .

د – يجـب ألا يحتوى الموقع على تركيزات أو مخاليط من الكيميائيات التى تستطيع تثبـيط أنـواع الكائـنات التى تقوم بالهدم أو يجب أن تتوفر الوسائل التى تحقق تخفيف أو حجب دور المثبطات .

هـ– يجب أن تكون المركبات المستهدفة متاحة للكائنات الدقيقة .

و – يجـب أن تكـون الظروف فى الموقع أو المفاعل الحيوى محفزة لنمو ونشاط الميكـروبات مـثل توفيـر إمداد كافى ومناسب من المغذيات غير العضوية ، اكسـجين كافـى وبعض مستقبلات الالكترون ، محتوى مناسب من الرطوبة ، درجـة حرارة مناسبة ومصدر كافى من الكربون والطاقة للنمو إذا كان الملوث تحت التمثيل المرافق أو التصادفى .

ز – يجـب أن تكـون تكلفة هذه التكنولوجيا أقل أو تحت أسوأ الظروف ليست أكثر تكلفة عن التكنولوجيات الأخرى التى تستطيع هدم المركب الكيميائى أى من هذه المعايير ليس مبتذلا Trival ولا أى منها تافه أو مبتذل Platitidinous . الفشل

فـــى أى مـــن هـــذه المعايير يؤدى إلى رفض اقتراب المعالجة الحيوية أو عدم إمكانية تحقيق أهداف التنظيف الموضوعة .

السـبب المحدد والرئيسى لجعل المعالجة الحيوية هى التكنولوجيا المختارة للتخلص مـن الملوثات العضوية هو التكلفة . ولو أن أى طريقة لإزالة أو هدم الملوثات مكلفة فإن الطرق الحيوية يبدو أنها الأقل تكلفة . وضع تصور دقيق للتكلفة من الأمور الصعبة لأنها تتفاوت من سنة لأخرى وتعتمد خصائص التربة وتركيب وصفات الملوثات وتذبذب تكلفة العمالـــة والمعدات وطبيعة الموقع وغيرها من العوامل . هذا ولو أن مقارنة قيم التكاليف ذات شأن وقيمة . كمثال نشير إلى بعض التكاليف التقليدية لمعالجة طن مترى (١٠^{٣} كجم أو ١,١ طـن أمريكـى) : العمليات الزراعية الأرضية (٣٦ – ٨٨ دولار أمريكى) ، عمـل الكمبوسـت من الملوثات (٤٤ – ١١٠ دولار) ، عمل بالات تربة (٩٩ -- ١١٠ دولار) ، معالجـة العجينة (٨٨ – ١٦٥ دولار) (Anderson , 1995) . إذا افترضنا أن واحـد متـر مكعب من التربة يزن ١٧٦٠ كجم فإن تقدير الباحث Cho et al. 1997 تعطى قيمة ٤٠ دولار لمعاملة واحد طن مترى من التربة الملوثة بزيت الوقود JP- 4 jet fuel بواسـطة طريقة تتضمن حقن الهواء والاستخلاص بالتفريغ والمعالجة الحيوية . لقد تـم تقدير مقارن اتضح منه أن الإنفاق فى العمليات غير الحيوية يصل إلى ٢٢٠ – ٣٣٠ دولار للـتخلص مـن المخلفات بعيداً عن الموقع فى مقابل ٣٣٠ – ٢٢٠٠ دولار للحرق بعيداً عن الموقع .

لقـد حدث كثير من الإمتنان عن الأنشطة الحديثة على الأقل فى أمريكا بسبب نتائج الحصـــر الــذى أجرته وكالة حماية البيئة الأمريكية (EPA , 1995) لقد شمل الحصر المواقع التى تم وصفها للوكالة والعديد من عمليات التنظيف يحتمل عدم الإشارة إليها . من المواقـــع التى تمت الإشارة إليها ٣٦٨ تربة ، ٢٤ مياه أرضية ، ٣٣ رواسب القاع ، ١٥ تحـتوى حمـأة ، ١٥ مياه سطحية . أنواع الملوثات (وعدد المواقع التى تحتوى عليها) كانت زيت البترول (٣١٣) والمذيبات (٦٠) مخلفات صناعية حفظ الأخشاب (٥١) ، مبـيدات الأفات (١٥) والذخائر (٤) . التكنولوجيا (وعدد المواقع التى تستخدمها) كانـت تهويـة حيويـة Bioventing (١٠٨) ، معالجة الماء الأرضى فى نفس موقعه (١٠٣) ، المعالجـة الحـيوية للتـربة فى نفس الموقع (١٠٣) ورواسب القاع (١١) وتـرذيذ الهـواء (٤٠) والمعالجـة الحـيوية الداخلية (١١) والمعالجة خارج الموقع باستخدام المفاعلات الحيوية (بما فيها تهوية البحيرات الضحلة ، المراقد المجهزة وبالات التربة والكمبوست) (١١٦) وكذلك المعالجة خارج الموقع باستخدام المفاعلات الحيوية (٧٣) . لقـد شمل الحصر الأنشطة المتكاملة فى العملية أو التى ستستكمل أو ستقام أو تحت التخطيط بالإضافة إلى العديد من عمليات التنظيف غير المعلنة أو غير الموثقة كان

المعالجة الحيوية فى العديد من المواقع تم التخطيط لها وتصميم التنفيذ وبدأت أو استكملت منذ إجراء الحصر .

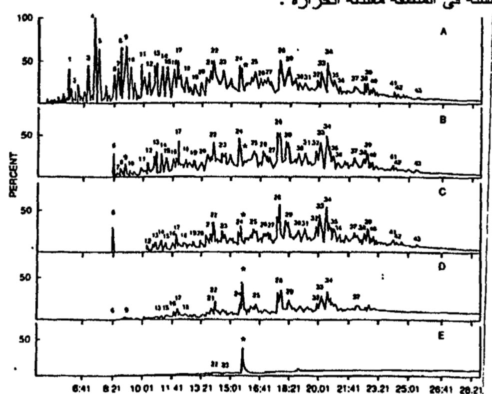
فى الوقت الراهن توجد العديد من التكنولوجيات والطرق المختلفة التى تستخدم حاليا وقد تم اقتراح اقترابات جديدة ومبشرة أو التى وصلت لمراحل متقدمة من التطور . بعض من هذه التكنولوجيات تصلح للمعاملات فى نفس الموقع حيث لا تزال أو تنقل التربة من الحقل والمواد من الشواطىء الملوثة بالزيت حيث لا تزال من الموقع أو لا يتم ضخ الماء الأرضى للعلاج فوق الأرض . المعالجة الحيوية فى نفس الموقع تتميز بقلة التكلفة ولكن العيب يتمثل فى عدم أو القليل من التعرض للسيطرة أو العلاج المكثف . التكنولوجيا الأخرى للمعالجة الحيوية تتطلب إزالة المادة الملوثة بطريقة ما من موقعها الأصلى . هذه التكنولوجيات تمثل معاملات خارج موقع التلوث . هذه الإزالات تزيد من التكاليف إما بشكل معقول أو بدرجة كبيرة ولكن العملية تكون أكثر تحكما .

معاملة الأرض وتجهيز المراقد وعمل بالات التربة

الكائنات الدقيقة فى التربة تملك نظم عريضة من الأنشطة الهادمة أو التمثيل الهدمى Catabolic ومن ثم يكون الطريق البسيط لتحطيم الملوثات هى إضافتها للتربة والاعتماد على الكائنات الداخلية المتوطنة فيها أو الأصلية Indigenous أو الفطرية الطبيعية . هذه الطريقة يطلق عليها غالبا زراعة الأرض معاملة الأرض Land Farming ولقد استخدم هذا الاقتراب فى المعالجة الحيوية للحمأة من الأنواع المختلفة والمخلفات من مصانع الغاز كما يستعمل كثيراً وبشكل متكرر بواسطة الصناعة لهدم المخلفات الزيتية ولسنوات عديدة وكذلك لمعالجة الأراضى المحتوية على الكريوزوت ومخلفات مصانع تجهيز الغذاء ومصانع إنتاج الورق وصباغة الجلود . يستخدم هذا الاقتراب كذلك مع المواد الزيتية والايدركربونات التى انسكبت على الأرض . من الأمثلة التقليدية كمية ١٢٧٠٠٠م٣ من التربة فى موقع يخزن فيه ويوزع منه البترول . التربة تحتوى بداية على ٢٠٠٠ – ٧٥,٠٠٠ مللجم ايدروكربونات بترولية / كجم ولكن التركيز انخفض بعد سنتان من المعاملة لدرجة أن ٦٠% من الأرض أصبحت مناسبة للسكنى وقد افترض أنه بعد موسم إضافى واحد قد يجعل جميع الأراضى مقبولة لسكنى الآدميين (Balduin وآخرون ، ١٩٩٧) .

الكمية الكافية من الكربون التى تضاف مع هذه المخلفات ذات مقدرة على تعضيد الكتلة الحيوية الكبيرة ولكن التربة فيها القليل جداً من النتروجين والفوسفور وقد تحتوى كذلك على مغذيات غير عضوية لتعضيد هذه الكتل الحيوية الكبيرة ولذلك يضاف النتروجين والفوسفور إلى التربة فى الغالب فى صورة أسمدة تجارية . بالإضافة إلى ذلك يزداد الأكسجين المطلوب للكائنات الدقيقة مع الكربون العضوى المضاف حيث أن معدل انتشار الأكسجين من الهواء الموجود فوق الترب يكون بطيئا جداً لموازرة البكتريا الهوائية

المســئولة أساســا أو قصرا لوحدها عن عملية الهدم . الحاجة للأكسجين الإضافى يمكن تحقيقها بخلط الأرض بطريقة ما وفى بعض الأحيان بالحرث الوسيط أو بالخلط المتجانس مــن العوامل الأخرى المحددة لتحقيق التحول الميكروبى السريع هو الرطوبة لأن التربة الســطحية تتعرض للجفاف ولذلك تعمل ترتيبات لتزويدها بالماء لصيانة المستويات المثلى مــن الرطوبة المطلوبة للكائنات الدقيقة الهوائية . فى بعض الأحيان تكون درجة حموضة التربة محل الاهتمام وفى الغالب تتراوح درجة الحموضة المناسبة والمطلوبة بين ٦ وحتى ٨ خاصــة مــع هــدم وانهيار الايدروكربونات . مازالت التحولات تجرى تحت ظروف حموضة أكثر . بسبب أن نترتة الأسمدة المحتوية على النتروجين تزيد من حموضة التربة فإنه يجب استكشاف درجة حموضة التربة لتلافى حدوث ظروف معاكسة للكائنات الدقيقة المســئولة عن العملية . كفاءة وفاعلية هذا النوع من المعالجة فى التربة التى تحتوى زيت الديزل موضحة فى الشكل (٨ – ١) . المعالجة بهذه الوسائل محدودة بأوقات معينة من الســنة عــندما تكون درجة الحرارة فى المدى الذى يسمح بنمو ميكروبى معقول وسريع وكذلك نشاط كافى حيث أنه قد لا يحدث أو يحدث قليل من الانهيار الحيوى خلال الفترات الباردة من السنة فى المنطقة معتدلة الحرارة .



شــكل (٨-١) : كروماتوجــرامات الكروماتوجرافــى الغازى للمكون العطرى لزيت الديزل فى التــربة الملــوثة . بعد أخذ العينة مباشرة (A) Zero time ، ٢ أسبوع (B) والمعالجــة الحيوية (C) ، ٢ أسبوع بدون (D) ومع المعالجة الحيوية (E) . الأعــداد المذكورة فوق تسمم الكروماتوجرامات تمثل PAH's مختلفة والنجوم تمثل المركب المضاف كمادة قياسية لأغراض التحلل (Wang et al.,1990)

بالنسبة للايدروكربونات البترولية والمواد الزيتية وغيرها من مواد نقص النتروجين والفوسفور والتى يشترك الانهيار أو المعالجة الحيوية لأجلها حيث أن كمية النتروجين والفوسفور التى تضاف تحسب من كمية الكربون فى المادة محل الانهيار . كمثال فإنه مع افتراض أن ٣٠% من الكربون يمتص فى الكتلة الحيوية للخلايا التى تقوم بالمعالجة الحيوية ومن ثم فإن الكتلة الحيوية الناتجة تحتوى على ك : ن : فو ٥٠ : ٥ : ١ كما أن كمية النتروجين والفوسفور التى يجب إضافتها تكون مكافئة إلى ٣ و ٠,٦% من الكربون أى ١٠٠ وحدة من كربون – الوسيط ، ٣٠ وحدة من كربون الكتلة الحيوية تتكون و ٣ وحدات من النتروجين و ٠,٦ وحدات من الفوسفور تضاف إلى هذه الكتلة الحيوية . هذه الحسابات تعتبر عالية عن المطلوب من النتروجين والفوسفور بسبب :

أ – الكتلة الحيوية نفسها تنهار ومن ثم تجعل النتروجين والفوسفور متاحين مرة أخرى لتحفيز إضافى للمعالجة الحيوية .

ب– التربة ورواسب القاع أو الهواء سوف تحتوى على بعض من النتروجين والفوسفور في صورة ميسرة ومتاحة لاستخدام الميكروبات .

الاستخدام الزائد لأسمدة النتروجين والفوسفور يؤدى إلى زيادة التكاليف وهذا غير مرغوب كما قد تؤدى كذلك إلى تلوث النترات للمياه الأرضية والسطحية . لذلك فقد أجريت دراسات معملية لتحديد الكمية المناسبة من السماد الواجب إضافتها . هذا التقييم قد يتضمن تقدير كمية النتروجين المتاح (خاصة الأمونيوم والنترات) والفوسفور المتاح (ليس الكل) فى التربة والرواسب أو الماء . ليس من غير الشائع أن تجد أنه فى بعض الأحيان يتقدم الانهيار الحيوى بسرعة حتى فى غياب الأسمدة كما فى طين الشواطىء والميزوكوزم الملوثة بالزيت أو أن واحد من العناصر السمادية الاثنين ذات تأثير منشط فى التربة ، (Chang et al. 1996) .

إضافة المواد المغذية للتربة بغرض تحفيز الانهيار الحيوى والتى يطلق عليها فى بعض الأحيان " تنشيط حيوى Biostimulation " ليست دائما مفيدة . فى بعض الظروف فى الاختبارات المعملية اتضح أن إضافة النتروجين تثبط معدنة الايدروكربونات العطرية أو الأليفاتية . تكرارية حدوث وتفسير المعدل المنخفض من المعدنة غير معروف . هذا ولو أن فى الإمكان أن كثير من كربون الوسيط يغرس فى الكتلة الحيوية فى وجود مستويات عالية من النتروجين ومن ثم يكون إنتاج ثانى أكسيد الكربون أقل ، إذا كان هذا التفسير صحيح فإن معدل فقد الوسيط قد لا ينخفض ولكن انسياب الكربون من الوسيط قد يتغير لإنتاج خلايا أكثر وثانى أكسيد كربون أقل .

كفاءة معالجة التربة لمجابهة انسكاب زيت البترول ومنتجاته تأكدت فى التجارب جيدة التحكم فى المعمل والحقل . لذلك فإن الايدروكربونات فى الجازولين ووقود الطائرات والزيت الساخن وجدت أنها تنهار بشكل مكثف فى الأراضى فى المعمل التى

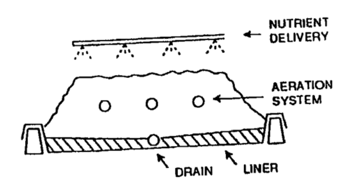
عـوملت بالسـماد والجير وتحاكى العزيق (Song et al. 1990) والزيت الخام وزيت الفـرامل ووقـود الطائـرات والزيت الساخن وزيت الديزل تختفى عند معدل محفز فى الحقـول التى عوملت بالسماد والجير والعزيق بالمقارنة بالأرض التى لم تعامل بمثل هذه المعاملات (Raymond et al. 1976) . على نفس المنوال أدى فحص قطع تجريبية فى الحقـل بمساحة ١٢٠ م٢ عوملت بالسماد أن ٨٠% من كمية الزيت انخفضت خلال ١٥ شـهر فـى التربة الملوثة (AL.Awadhi et al., 1996) وأظهرت دراسة على قطع تجـريبية ١٣٥ م٢ حدوث هدم مكثف للالكلور الموجود فى التربة أو تم رشه على سطح الأرض . لقـد أظهرت العديد من التجارب غير المنشورة ونتائجها لأنها ليست سيئة حيث تضمنت قطع المقارنة. المقارنات لا تتضمن فى المعالجات الحيوية الفعلية لأن الإصدار لا يستهدف تحقيق ثقة الباحثين استجابة للمعاملات ولكن الهدف إزالة المواد عير المرغوبة . هـذا ولـو أن الفاعلية لم تحظى بثقة الباحثين فى التحليل الذى جرى فى الحقل المغمور بحوالـى ١,٩ ملـيون لتر من الكيروسين . بعد عملية التنظيف الابتدائية الطارئة وصلت كمـية الزيت فى التربة ٠,٨٧% فى القمة ٣٠ سم من الأرض وحوالى ٠,٧ فى عمق ٣٠ – ٤٥ سـم . هذا بينما فى الأرض التى استقبلت ٢٠٠ كجم نتروجين و ٢٠ كجم فوسفور وجيـر فـإن محـتوى الزيت قد انخفض إلى أقل من ٠,١% فى الطبقة العليا ٣٠ سم من الأرض ووجـد ٠,٣% فقط فى العمق الأوطى (Dibble and Bortha , 1979) . من جهـة أخـرى فـإن بعض المواد الغنية بالايدروكربونات لم يسهل هدمها بواسطة معاملة التربة كما فى الرواسب الملوثة بمركب PCP والكريوزوث (Mueller et al., 1991a)

الميـزة الكبـرى لمعاملة الأرض تتمثل فى قلة التكاليف الخاصة بالمعدات والأبنية والمنشآت والتشغيل . هذا ولو أن معاملة التربة بطيئة وتتطلب مساحات كبيرة ، بالإضافة إلـى ذلك فإن الملوثات العضوية (والمعادن السامة إن وجدت) قد تتسرب من الموقع فى الماء الأرضى والانبعاثات المتطايرة قد تحدث أضرار فى منطقة الموقع كما فى تسرب أو تطايـر المكـونات السامة أو المنتجات إذا وجدت حيث يجب أن يسيطر عليها أو تمنع أو تقوم سلطات التشريع بإيقاف العملية والخطوات .

الدراسات المعملية من رؤية غرس اقتراب معاملة الأرض ركزت على المشاكل فى الأراضـى التـى تجابه تحديات خاصة فى سبيل المعالجة الحيوية . هده تتضمن حرارة منخفضـة وملـوحة . الحرارة المنخفضة تميز أو تعتنر من خصائص المواقع فى القطب الشـمالى وفـى المـناطق الجبلية . أظهرت الدراسات أن المعالجة الحيوية لزيت الديزل ووقـود الطائـرات تتحقق فى الأراضى على درجات حرارة ١٠°م ولو أن العملية تكون بطيـئة . النتـروجين والفوسفور يكونا مطلوبان فى الغالب ولكن ليس بالضرورة بسبب نقص الاستجابة الناشئة من تيسر كميات كافية من النتروجين والفوسعور لموازرة الانهيار

البطـــىء لمكـــونات الزيت . وجود تركيزات عالية من الملح فى التربة لاحظ أنها تخفض بشكل ملحوظ المعالجة الحيوية للزيت .

فـــى تكنولوجـــيا متشابهة يمكن تحقيق تحكم هندسى فى العملية . الإضافات تتضمن نظـــم للتزويد بمياه الرى والمغذيات بوضـــع بطانة أو طبقة مبطنة عند قاع التربة ووسائل لجمـــع الراشـــح . هـــذا يطلق عليه " مفاعل مرقد مجهز Prepared bed reactors " (الشـــكل ٨-٢) . المـــادة المبطـــنة قد تكون من الطين أو مادة مخلقة . هذه المفاعلات تســـتخدم عند العديد من المواقع المدعمة التى يستخدم فيها المعالجة الحيوية و BTEX (بنـــزين – تولون – اثيل بنزين – زيلين) أو كلاهما (Ryam et al., 1991) . الطبقة المبطـــنة والنظام لجمع الراشح يجب أن يتضمن فى الاقتراب بسبب أن المعاملة التقليدية لـــلأرض قـــد تؤدى إلى حدوث تلوث فى الماء الأرضى مع المركبات الأصلية أو نواتج الـــتحول الميكروبـــى والتى تحمل لأسفل مع الماء الراشح . مستوى التقدم فى التكنولوجيا وما يستتبعها من تكلفة تتفاوت بشكل كبير . فى بعض الحالات توضـــع أنابيب تمثيلية أعلى الطـــبقة المبطـــنة لتحسين الصرف وكذلك الجمع النهائى للتسرب . ماء الغسيل المتسرب يـــزال مـــع المعاملات المتتابعة والتى قد تكون مجاورة للمفاعل الحيوى . الماء والمواد المغذيـــة قـــد تنتشـــر خلال نظام الرى – الرش – والعملية الفعلية قد تقتصر فى الصوبة البلاستيكية اذا كانت تنبعث منتجات خطرة متطايرة .



شكل (٨-٢) : رسم توضيحى لمفاعل المرقد المجهز للتربة عالية التلوث (مأخوذة من Fogel et al., 1989) .

هـــذه بالضرورة الطريقة التى تستخدم لمعاملة ١١٥٠٠ م٣ من التربة الملوثة بزيت الوقود وكذلك ٢٣٠٠٠ م٣ من التربة الملوثة بالجازولين وزيت الوقود . المعاملات شملت

إضافى السماد والجير والرى وخلط الأرض للتزويد بالأكسجين لمجاميع الميكروبات الهوائية القادرة على هدم المادة غير المرغوبة . فى بعض الأحيان توضع التربة فى بالات والتى تمتد أفقيا لمسافة معينة . فى تمثيل آخر لهذه التكنولوجيا فإن التربة التى تحتوى على القطران عوملت فى مرقد ١٥٠ × ٦٠ من والتى وضعت فى طبقة طين مبطنة غير منفذة وقد أدت عملية المعالجة لمخلفات PAH's وبنزو (الفا) بيرين إلى التغير من متوسط التركيزات الابتدائية ١٠٠٠ و ١٠٠ مللجم / كجم إلى أقل من ١٠٠ وأقل من ١٠ مللجم / كجم على التوالى (Hyzy and Schepart , 1995) . أظهر التقييم على نطاق صغير أن مستوى TNT فى التربة المعاملة انخفض من حوالى ٤٠٠٠ مللجم / كجم إلى أقل من ١٠٠ وأحيانا أقل من ١ مللجم / كجم خلال ١٢ شهر عندما تم تعزيق العينات الملوثة بمحلول مخفف يحتوى على المولاس ثم تم تعريضه لظروف هوائية . العديد من التجارب على المستوى الصغير أظهرت أن هذه التكنولوجيات مفيدة فى معالجة الأراضى الملوثة بالزيت (Loehr and Webster , 1997) .

معاملة التربة تعتبر كذلك من وسائل التخلص من الماء الملوث . هذا واضح فى نظام حيث الماء الملوث من المصانع التى صممت فى الأصل لمعاملة الخشب بالكريوزوت يدخل فى التربة لتحطيم PAH's . كانت التربة توضع على طبقة مبطنة من البولى اثيلين وكانت وحدة المعاملة تزود بوسائل لجمع الراشح . فى السنة الأولى من العملية فى الحقل اختفى ٦٠% من الايدروكربونات المستخلصة ، أكثر من ٩٥% من مركبات PAH's ذات الحلقتان أو الثلاثة حلقات ، وأكثر من ٧٠% من PAH's ذات الأربعة والخمسة حلقات ، وقد حدث هذا التحطيم خلال التسعين يوما الأولى عندما كانت الحرارة ساخنة (Lynch & Ganes , 1969) .

النسبة المئوية العالية للمعالجة الحيوية والتى استكملت حديثا كانت عن طريق معاملة الأرض بسواحد من هذه الوسائل (Devine , 1992) . هذه النجاحات أضافت للعقود الزمنية العديدة التى كان يستخدم فيها المعاملة التقليدية للأرض لتحطيم عوادم ربت البترول .

لقد حدث اهتمام كبير تمثل فى محاولة زيادة حجم الهندسة التطبيقية من مجرد دراسات معملية أو تقييم عملى عل نطاق صغير إلى نقل هذه التكنولوجيات على مستوى الحقل . لقد كان عدم التجانس المكافىء هو القاعدة أكثر منها الاستثناءات الميدانية وهذه عدم التجانسات كانت تتمثل فى مواضع التلوث ، وجود NAPL's ، التفاوت فى تيسر الأكسجين والمواد المغذية ، والنفاذية وكذلك خلط كميات كبيرة من التربة مع المصلحات أو الحقن بالميكروبات كانت من الصعوبات التى لم تتضمنها العمليات وكانت فى الغالب يتم تجنبها عند التقييم على المستوى الصغير لجدوى معاملة الأرض زراعيا أو استخدام مفاعلات المراقد . لقد أجريت بعض الاختبارات المعملية على ٥ أو ١٠ جرام تربة فى

أنبوبة اختبار أو دورق ولكن ظهرت مشاكل زيادة المستوى مع ٥ أو ١٠ كجم من العينات . العديد من الأفكار الجديدة التى ظهرت وكانت محل اهتمام وجذب كانت مبنية على هذه التجارب المعملية وقد حدث الفشل بسبب أن المشاكل أو المطبات التى كانت مرتبطة بزيادة المستوى لم تؤخذ فى الاعتبار .

فى بعض الأحيان تضاف الكائنات الدقيقة للأراضى التى عوملت قبلاً بالعمليات الزراعية أو فى مفاعلات المراقد المجهزة وهو ما يطلق عليها الزيادة أو التعزيز الذاتى الحيوى Bioaugmentation لقد تأكد فائدة هذه العملية فى المفاعلات المهندسة الكاملة تحت الظروف المتحكم فيها ولكن المعاملة الزراعية للأرض أو حتى المراقد المجهزة تعرضت لتباينات فى الظروف الحقلية وكانت تجابه بمشاكل زيادة أو توسيع المستوى والتى لم تؤخذ فى الاعتبار فى الاختبارات المعملية ذات المستوى الصغير مع حقن التربة بالكائنات الدقيقة . بالإضافة إلى ذلك فإن العديد من التقارير عن المعالجة الناجمة المرتبطة بالتعزيز الحيوى الذاتى فى المعاملة الزراعية للأرض أو مفاعلات المراقد المجهزة كان ينقصها المكون التجريبى أى مقارنة جميع المعاملات (مثل التهوية والرى والخلط والتسميد) بدون أو مع الحقن المكيروبى ولذلك عندما كانت المعالجة تنجح لم يكن فى استطاعة القائمون على التقييم العلمى والميدانى للعملية . الجزم بما إذا كانت إضافة الكائنات الدقيقة أو عدم إضافتها نافعة أم لا . بعض الدراسات الحقلية التى تضمنت معاملات متوازية للحقن وعدم الحقن فشلت فى توضيح التنشيط الذى حدث من الحقن الميكروبى كما فى القطع التجريبية من أرض الشواطىء الملوثة بالزيت الخام (Venare et al., 1996) . على نفس المنوال فإن إضافة العزلات التى تهدم الزيت للأرض التى حدث منها محاكاة لانسكاب الزيت لم تحفز انهيار الايدروكربونات (Redwan et al., 1997) . أظهرت بعض النتائج أن معالجة PCP تم تحفيزها فى القطع التجريبية الحقلية التى حقنت بالفطر Phanerochaete sordida ولكن نفس الفطر ولو أنه كان قادرا على تحطيم الددت فى المزرعة الفطرية إلا أنه لم يكن قادراً على هدم المبيد الحشرى عندما أختبر فى وعاء يحتوى على تربة ملوثة طبيعيا بالددت . فى الوقت الحالى توجد ثقة قليلة فى أن الحقن الميكروبى يساعد مع معاملة التربة بالعمليات الزراعية أو فى المراقد .

من أكثر الاقترابات تطورا ما هو مرتبط ببالات التربة والتى يطلق عليها أحيانا البالات الحيوية Biopiles . التربة التى تحتوى على الملوثات تحفز لأعلى وتوضع على طبقة غير منفذة حيث تقوم بمسك الراشح الملوث . نظام الأنابيب Piping System يوضع فى البالة ويتم إدخال الهواء أو الأكسجين أو يدفع التفريغ لتحفيز الانهيار الهوائى للملوث . لقد استخدم المحلول المحتوى على المواد المغذية على سطح التربة لتنشيط النشاط الميكروبى وقد يتم جمع الراشح ويعاد تدويره خلال البالة . إذا كان المركب المطلوب معالجة متطايرة أو إذا كانت المنتجات المتطايرة التى قد تتكون سامة فإن

الغــازات المنبعــثة تجمــع بطــريقة ما كما هو الحال مع استخدام الكربون المنشط . لقد اســتخدمت بــالات التــربة للمعالجة الحيوية للأراضى الملوثة بالايدركربونات ومركبات PCP's ووجد بالات الأرض بحجم ٤ م٣ من الوسائل الفعالة فى تحطيم PDX و HMX فى الأرض الملوثة بالذخائر الحربية .

أظهرت بعض البحوث على المستوى الصغير أن التركيزات القليلة من بعض المواد ذات الجــذب الســطحى وفــى العادة تكون مركبات أنيونية أو غير أنيونية تنشط الانهيار الحــيوى للأيدروكــربونات أو الــددت المدمص فى التربة . أوضحت الدراسات الحلقية الحديثة مع جوانيدينيوم كوكات أن هذه المادة ذات النشاط السطحى الأنيونية تنشط الانهيار الحــيوى لمــركبات الايدروكــربونات فى التربة . مع هذا فإن إدخال المواد ذات النشاط الســطحى فــى عملــية الانهيار الحيوى يجب أن تجرى بعناية لأن بعضا منها سامة إذا اســتخدمت بتركيــزات عالية والبعض الأخر قد يزيد من الحاجة للأكسجين بسبب قابليتها الخاصة للانهيار الحيوى والبعض يفشل فى التنشيط عند تركيزات اقتصادية .

أى اقتــراب يشــابه ذلــك الذى يستخدم فى المعاملات الزراعية للأرض يمكن أن يستخدم فى المعالجة الحيوية للأراضى المبلولة الملوثة بالزيت . الدليل عن جدوى استخدام الإزالة بالميكروبات لهذا النوع من التلوث أتت من تنظيف الانسكاب تجريبيا للزيت الخام الخفــيف الذى أضيف إلى رواسب الأرض المبلولة . الانهيار الحيوى البطىء الناتج من الكائنات الحية الأصلية يمكن تنشيطه بواسطة إضافة المواد المغذية ويمكن تحفيزها إضافيا بواسطة إضافة النترات كمستقبل الكترونى إضافى (Mills et al., 1997) .

جميع طرق تقييم كفاءة المعالجة الحيوية تعتمد على خفض تركيز الملوث . هذا ولو أن تخفــيف أو حجب السمية أو الامتصاص بواسطة أنواع الميكروبات المختبرة أخذ فى الاعتــبار كــذلك . كمــثال ســمية الزيت الثقيل والمتوسط والخفيف على دودة الأرض Eisenia foetide فــى التــربة تــنخفض باضطراد وتختفى كلما تقدمت عملية المعالجة الحــيوية . لقــد تحصــل على نتائج متشابهة مع تتابع الانهيار الحيوى للتربة الملوثة مع PAH . السمية على القمح والشوفان النامية فى التربة أو على إنبات البذور تقل كذلك أو تختفى نتيجة للمعاملة . هذا ولو أن منتجات التمثيل التى تتكون خلال المعالجة الحيوية قد تكــون ســامة فى بعض الأحيان ولو أن هذه السمية تختفى بشكل شائع مع تقدم الانهيار (Wang and Bartha , 1994) .

المعالجة النباتية Phytoremediation

مــن تكنولوجــيا المعالجة التى شدت الإنتباه بشكل ملفت تلك التى تضمنت استخدام النباتات الراقية بشكل مباشر أو غير مباشر وأدت إلى إزالة أو انهيار الملوثات العضوية . هــذه التكنولوجيا التى لاقت الاهتمام مع الملوثات فى الأرض وبدرجة أقل مع الكيميائيات

فـــى رواســـب الأرض غيــر المـــزروعة أو الـــبور تعــرف بالمعالجـــة النباتـــية " Phytoremediation ". المعالجـــة النباتـــية تتضمن العمليات التى قد تشمل امتصاص الملـــوث بواسطة النبات أو الانهيار الحيوى بواسطة الكائنات الدقيقة التى تستعمر الجذور أو الأرض التى تلى المجموع الجذرى فوريا . فى هذا المقام نقتصر على المعالجة النباتية الناتجة من الكائنات الدقيقة على سطوح الجذور أو فى الأرض المجاورة .

الجــزء من التربة المرتبط أساسيا مع جذور النباتات النامية يعرف بالريزوسفير " Rizosphere ". الريزوســفير يتضـــمن ســـفوح الجذور والتى تستعمر بكثافة بواسطة الكائـــنات الدقيقة خاصة البكتريا وفى بعض الأحيان يطلق على هذه المنطقة بالريزوبلان Rizaplane ولكـــن المصـــطلح ريزوسفير يعتبر فى العادة متضمنا سطح الجذر والتربة المجاورة . الريزوسفير لا يمتد بعيدا عن سطح الجذر وبسبب العوامل الطبيعية والكيميائية التـــى تجعل هذه المنطقة متميزة فإنها تكون محدودة مكانيا . هذه المركبات تعمل كمصدر للكـــربون الميســـر بسهولة والطاقة التى تصون المجتمع الكبير من البكتريا . على العكس فـــإن مصادر الكربون فى الأرض بخلاف الريزوسفير ذات أوزان جزيئية عالية أو تكون خطيـــرة . المواد الميسرة والتى تستخدم ببطء وتعضد مجتمعات البكتريا والفطريات غير النشـــطة تمثيليا . بالإضافة لجعلها فى مجتمع كبير ونشط فى التمثيل فإن البكتريا تستقبل بصـــفة مســـتمرة المواد الإخراجية لتعضيد نموها ونشاطها فإن كائنات الريزوسفير التى تســـكن المـــنطقة مع تركيزات متباينة من الأكسجين والمواد المغذية غير العضوية تكون كـــذلك ذات مواصفات طبيعية مختلفة عن الميكروفلورا التربة . من العوامل ذات الأهمية الخاصـــة عند اعتبار النوع النباتى المناسب للمعالجة النباتية تلك التى تتمثل فى حقيقة أن حجـــم ونشاط ونوع الكائنات التى تكون مجتمع الريزوسفير وكذلك الحجم الممثل بواسطة الريزوسفير يختلف كثيرا مع النوع النباتى .

أظهـــرت العديـــد من الدراسات التى أجريت تحت ظروف متحكم فيها الدور المفيد للنـــباتات . فى إحدى الدراسات كمثال تم إضافة مخلوط معروف من الألكانات و PAH's إلـــى الأصـــص التى تحتوى على ٤٠٠ جم تربة وبعد ذلك تم زراعتها بحشيشة الراى (Lolium perenne) . معـــدل ودرجـــة فقد الايدروكربونات الكلية تم تحفيزها بواسطة حشيشـــة الراى (جدول ٨-١) ولو أنه لم تتأكد فائدة ملحوظة على انهيار PAH . هذا ولو أن الإضافة المتعددة لمخلوط بنزو (الفا) أنثراسين ، كريسين ، بنزو (الفا) بيرين والداى بنز (a , h) أنثراسين للتربة ومخلوط البذور لثمانية أعشاب نجيلية عميقة الجذور أدت إلى اختفاء PAH's من التربة المزروعة مقارنة بالأرض غير المزروعة (Aprill and Sims, 1990) . علـــى نفس المنوال تم تحفيز معدل انهيار البيرين المضـــاف للتربة فـــى الصـــوبة الزجاجية بواسطة وجود حشيشة السودان ، البرسيم الحجازى وغيرها من الأنواع العديدة من النباتات وقد اختفت ٠,٢ كلوروبنزويك آسيد عندما اختبرت فى غرف

النمو . فى دراسة مشابهة التى استهدفت مركبات البيرين والانثراسين وزرعت النباتات فى أصص مملوءة بالتربة وقد وجد أن تركيزات مركبى PAH's انخفضت من القيمة الابتدائية ١٠٠ إلى أقل من ١٤ مللجم / كجم خلال أربعة أسابيع فى وجود أو غياب النباتات ولكن الانهيار المتتابع تم تحفيزه بواسطة النباتات. لم تظهر اختلافات فى تأثيرات النباتات بعد ٢٤ أسبوع .

جدول (٨-١) : تأثير نجيل الراى على انهيار الايدروكربونات فى التربة

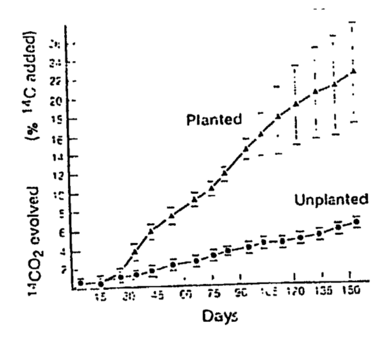
	Total hydrocarbons (mg / kg)	
Weeks	**Unplanted**	**Planted**
0	4330	4330
5	3690	2140
12	2150	605
17	1270	223

" From Gunther et al. (1996) .

معدنة المركبات المعلمة إشعاعيا بالكربون 14C استخدمت للوقوف على التأثيرات النافعة . لقد أجريت الاختبارات المبكرة على المبيدات . كمثال وجد الباحثان Hsu and Bartha (1979) أن ١٢,٩ ، ١٧,٩% من [ك١٤] ديازينون و [ك١٤] باراثيون حدثت لها معدنة خلال شهر فى التربة التى تعضد نمو الشجيرات والفول بينما حدث ٥ ، ٧,٨% على التوالى معدنة فى التربة الخالية من الخضرة . لقد حدث تحفيز لمعدنة الباراثيون خلال نمو الأرز تحت ظروف الغمر وغير الغمر . حديثا أكد الباحثون تحفيز معدنة المركبات المعلمة إشعاعيا بالكربون ك١٤ . لذلك فإنه خلال فترة ٢٠ أسبوع تم معدنة PCP أكثر فى وجود حشيشة القمح Agropyron desortorum عما هو الحال مع غياب النباتات (الشكل ٨-٣) . مع المواد النشطة سطحيا المعملية إشعاعيا بالكربون١٤ كانت معدلات المعدنة أسرع بمقدار ١,١ وحتى ١,٩ مرة فى منطقة ريزوسفير الذرة وفول الصويا النامية فى المعمل عما هو الحال مع التربة الخالية من الريزوسفير .

لقد تحصل على دليل آخر من الدراسة التى أدت إضافة سلالة بسيدوموناس فلوريسينس التى تقوم بتمثيل ٥,٢ - دايكلوروبنزوات إلى اختفاء هذا المركب (الذى تمت إضافته بداية ليعطى ١٠ مللجم / كجم) فى ثلاثة أيام فى وجود الفول أو الفاصوليا (Phaseolus vulgaris) حيث بقيت كميات محسوسة فى الأرض المحقونة لا تعضد النباتات (Crowley et al., 1996) . المعالجة النباتية تكون ذات جدوى فى الماء فوق رواسب القاع كما أقترح فى الدراسة المعملية التى لوحظ فيها أن معدنة اثنان من المواد

ذات النشــاط الســطحي المعلمـــة إشــعاعيا (الكيل بنزين سلفونات المستقيمة والكحول أثيوكســيلات المستقيم كانت أكثر سرعة في ريزوسفير عشب الكاتاليس " تينا لا تيفوليا " النامية في الراسب عما هو الحال في الرواسب الخالية من الجذور) . لقد أجريت عدد من التحالـيل التـى اســتهدفت مقارنـــة معدلات المعدنة لمركبات ٤,٢ – د ، ٥,٤,٢ – تى (Boyle and Shann , 1995) والأتـــرازين وغيره من مبيدات الحشائش (Anderson et al. 1994) فــي التربة المأخوذة من الريزوسفير والتربة بدون الريزوسفير . هذا ولو أن المردود العملى لهذه المعلومات يصعب تقييمها لأن النباتات لا تستمر لمدة طويلة ومن ثم فإن تأثير نمو النبات وإفرازات الجذور لا يمكن تقييمها .



شكل (٨-٣) : معدنة ^{14}C – PCP في وجود وغياب حشيشة القمح ذات العرف (Ferro et al.,1994).

النباتات قد تعضد بقاء البكتريا التى حقنت في التربة لأغراض تحطيم المركبات غير المرغوبة . لقد تأكدت هذه الفائدة من البقاء والمعيشة الأفضل في ريزوسفير الذرة لمخلوط مـــن ثلاثـــة أنـــواع بكتيرية التى تقوم بمعدنة الأترازين والأعداد الكبيرة من السلالة التى تســتخدم ٥,٢ – دايكلوروبنزوات في حقول الفاصوليا أى في منطقة الريزوسفير عما هو الحال مع التربة غير المزروعة (Crowley et al., 1996) .

تأثيــر النــباتات النامية قد يكون ملحوظ في بعض الأحيان وفي أحيان أخرى يكون التنشــيط صــغيراً . في بعض الأحيان تكون الفائدة من وجود النباتات غير مؤكدة . لقد لــوحظ أن نقــص التنشــيط بواسطة الذرة في معدنة الأترازين بواسطة الكائنات الدقيقة

الأصلية الموجودة أو بواسطة مخلوط من ثلاثة أنواع من البكتريا التى تحوى هذا المبيد العشبى إلى ثانى أكسيد الكربون (Alrey and Crowley , 1996) .

ولو أن معظم البيانات عن المعالجة الحيوية تأتت من الاختبارات المعملية وفى الصوب فقد أجريت اختبارات حقلية كذلك (Schnoor et al., 1995) . لقد اقترحت أهمية ومستقبل هذه التكنولوجيا من خلال دراسة حقلية استمرت ثلاث سنوات واتضح منها حدوث خفض أكثر سرعة فى تركيزات النفثالين وبدرجة أكبر فى الأرض المزروعة بعشب الجاموس Buchle dactyl ides عما هو الحال فى الأرض البور . لقد كان التنشيط مفيداً على الطبقة السطحية (Qiu et al., 1997) . القرارات النهائية عن استخدام المعالجة النباتية عليها أن تنتظر مخرجات البحوث الإضافية الحقلية .

أسباب التحفيزات الملحوظة للانهيار الحيوى فى الريزوسفير مازالت غير معروفة حتى الآن . من الممكن أن يكون المعدل الأكبر أو الكبير نتيجة للكتلة الأكبر من البكتريا فى التربة بالقرب من الجذور على بعد أو تكون من تتابع النشاط التمثيلى الأكبر للكائنات الدقيقة كل منها على حدة فى الريزوسفير . هذا بينما المركبات العضوية البسيطة التى تفرز بثبات بواسطة الجذور قد تعمل كربون إضافى ومصادر للطاقة لتحفيز نشاط الأنواع ذات القدرة على النمو على المركبات ذات الاهتمام أو الكيميائيات التى تمثل تصادفياً مثل الديازينون (Hsu and Bartha , 1979) وتعمل على تزويد الكائنات الدقيقة بالمواد المغذية التى تتطلبها للنمو بينما تمثل الوسيط الذى يحدث له تمثيل تصادفى .

تختلف النباتات فى الدرجة التى تنشط بها . يبدو أن البعض له تأثير موجب ولكن الأخرين تقدم فائدة أو لا تقدمها على الإطلاق . بدون شك فإن البعض يخفض الانهيار الحيوى . لذلك فإن اختيار نوع النبات الصحيح ذات أهمية كبيرة ومحددة . لسوء الحظ فإن القليل من المعلومات متوفرة كى تمثل أساس أو قاعدة الاختيارات . من الواضح أن النبات يجب أن يكون قادراً على النمو فى وجود الملوثات والتى قد تكون ضارة بشكل خطير للعديد من أنواع الخضرة الأخرى ويجب أن تتحمل الظروف المحلية عند الموقع كما هو الحال بالمعادن الثقيلة و NAPL's والصرف الفقير والتركيزات العالية من الأملاح ودرجات الحموضة المتناهية . القدرة على النمو بسرعة وتصبح معمرة بدلا من الحولى تقدم ميزات أخرى . من الأهمية الخاصة نظام التجذير Rooting لأنه من الأهمية مطلب أن يمثل نظام الجذر حجم كبير من التربة والتى يمكن تحقيقها مع الجذور العميقة وبواسطة الكثافة ونظام الجذر الليفى بدلاً من الجذور الوتدية . إذا كانت الملوثات على عمق تحته تكون كثافة الجذور قليلة فإن المعالجة النباتية قد لا تكون هى التكنولوجيا المفيدة وتكون كثافة الجذور عالية تقليدياً بالقرب من سطح التربة وتقل بشكل ملحوظ مع العمق .

الميـــزة الكبـــرى للمعالجـــة النباتية تتمثل فى تكلفتها القليلة بالمقارنة مع العديد من التكنولوجيات الحيوية الأخرى وقلة التكلفة الكبيرة عن الاقترابات غير الحيوية . يعتقد أن المعالجـــة النباتـــية تقدم طريقة مباشرة أو مبشرة للمواقع التى يكون فيها التلوث قريباً من السـطح ومـن الممكـن أن يكون فى الطبقة العليا ١ – ٢ متر أو تكون عميقة لحد ما (Cunningham et al., 1996) . أنـواع المـركبات التـى عندها ميل أكثر للتحطيم بواسـطة المعالجـة النباتية مازالت غير واضحة ولكن الملوثات التى تدمص بشدة أو تلك التـى تتقادم قد تصبح مقاومة . هذه التكنولوجيا قد لا تكون مفيدة إذا كانت السمية النباتية Phytotoxicity تمـنع النـباتات من التجذير الكثيف أو إذا كانت الملوثات غير ميسرة حـيوياً بسـهولة أو تغسل أو تتسرب بسرعة بعيداً عن منطقة التجذير أو إذا كان الموقع تحت الاعتبار يعانى من نقص الأكسجين . بعض من هذه المحدوديات قد يتغلب عليها إذا كانـت تركيـزات الملوثات العالية تزال أولا أو يتقدم المعالجة الحيوية الميكروبية النشطة إلـى الـنقطة التـى ينتشر عندها الأكسجين مما يسمح بإعادة النشاط الهوائى أو تنخفض السمية النباتية قبل إدخال النباتات . الوقت اللازم للتنظيف قد يكون هو المحدد الأكبر لأن المعالجـة النباتـية سـوف تكون بطيئة فى العادة ولكن إذا كان الوقت لا يمثل تحدياً فإن التكاليف المنخفضة للعملية قد تجعل من المعالجة النباتية هى التكنولوجيا المختارة .

التهوية الحيوية والدفع الحيوى Bioventing and Biosparging

التكنولوجـيا التـى لاقـت الكثيـر من الاهتمام هى التهوية الحيوية . هذا الاقتراب لمعالجـة الوسـط الصلب للملوثات تعتمد على طرق إدخال الهواء فى التربة فوق جدول المـاء (طـبقة الفادوز أو الجزء غير المشبع من التربة) والذى يقوم بتزويد الأكسجين المطلوب كمستقبل الكترون نهائى للبكتريا الهوائية . يتم التزويد بالهواء سواء عن طريق الاسـتخلاص بالتفـريغ أو بدفـع الهواء فى التربة تحت ضغط موجب . الأبار التى فيها سحب أو حقن هواء مناسب تمثل الطرق الذى يستخدم بها التفريغ أو الضغط الموجب فى التـربة . الطريقة مثيرة للاهتمام بسبب أنها تعمل فى نفس الموقع وبسبب المعدات القليلة المطلوب .

لقـد وجدت التهوية الحيوية مجالا للتطبيق خاصة مع معالجة الايدركربونات . هذا ولو أن المركبات ذات الضغوط البخارية العالية قد تتطاير بسرعة جداً ومن ثم لا تنهار . الأراضى ذات النفاذية الواطية فى العادة غير مناسبة لأن الهواء قد لا يتحرك خلال التربة بشكل سريع كافى للتزويد بكفاية من الأكسجين لمؤازرة التمثيل النشط بواسطة الميكروبات الهوائية . بالإضافة إلى ذلك فإنه يجب أخذ العناية عند القيام بحقن الهواء لمنع الهواء من نشر المركبات المتطايرة فى أجزاء الأرض التى لم تتلوث فعلاً .

الـتهوية الحيوية عندما تكون مفيدة يمكن أن تجرى بتكلفة منخفضة بشكل محسوس خاصة إذا لم تكن هناك حاجة أو القليل منها لمعاملة الغازات الخارجة المنفردة من الموقع.

كمثال فإن تكلفة معالجة الكميات الكبيرة من الديزل المنسكب قدرت بمقدار ١٠ دولار / م ٣ مـــن التـــربة الملوثة ولو أن المعاملة قد تكون أكثر تكلفة لحد ما لكل وحدة حجمية إذا كانت كمية التربة الملوثة صغيرة (Downey et al., 1995) .

فـــى تقيـــيم على مستوى واسع أظهر كفاءة التهوية الحيوية لمعالجة انسكاب الزيت الملـــوث لكمية ١١٥٠٠م٣ من التربة لعمق ٢٠ متر . فى أكثر المواقع تلوثاً حدث خفض لتركيـــز زيـــت الديـــزل بمقدار ٥٥ – ٦٠% فى فترة سنتان . لقد حدث بعض الفقد فى الملوثات نتيجة للتطاير ولكن أكثر من ٩٠% كانت ترجع إلى الفعل الميكروبى . لقد أكدت التقيـــيمات الأخـــرى فـــوائد هـــذا الاقتـــراب لانهـــيار زيـــت الوقود وزيت الموتورات والايدروكربونات العطرية فى الحقل والمعمار .

الدفـــع الحـــيوى Biosparging يمثل اقتراب مشابه ولكن إدخال الهواء فى المنطقة المشـــبعة كما فى جدول الماء . الغرض ليس التزويد بالأكسجين فقط ولكن نقل الملوثات المتطايـــرة كـــذلك فى المنطقة العليا غير المشبعة (منطقة الفادوز التى تحتوى فى العادة علـــى مجموع الكائنات الدقيقة القادرة على هدم هذه المركبات) . بالإضافة إلى ذلك فإن بعـــض الانهـــيار الحيوى سوف يحدث فى الطبقة المائية فوق الراسب استجابة للأكسجين المضـــاف . كما فى التهوية الحيوية فإن معدل انسياب الهواء لا يجب أن يكون كبيراً جداً بحـــيث أن المـــركبات العضوية المتطايرة تمر خلال طبقة الفادوز بدون انهيار حيث أنها سوف تدخل الغلاف الجوى .

الدفع الحيوى باستخلاص البخار وجدت ناجحة فى خفض تركيز وقود الطائرات عند الموقـــع مـــع المـــاء الأرضـــى والتربة لعمق ١٢ متر وتركيزات زيت الوقود فى الماء الأرضى والتربة انخفضت حتى ٩٧ ، ٤٦% على التوالى . فى المواقع التى فيها BTEX فـــى الماء الأرضى فإن الدفع الحيوى تمثل طريق لتحفيز الهدم الميكروبى لهذه المركبات العطـــرية . تحويرات الطرق العادية للرش الحيوى بالهواء تتضمن استخدام الأوزون فى مكـــان الهـــواء والرش بالبخار لزيادة الحرارة فى طبقة الفادوز والجزء العلوى من الماء الأرضى وكلاهما حفز الانهيار الحيوى .

عمل الكمبوست Composting

فـــى عمل الكمبوست كطريقة معاملة فإن المادة الملوثة تخلط معاً فى بالة مع المادة العضـــوية الصـــلبة والتى هى بنفسها يسهل انهيارها مثل القش الطازج وشرائح الخشب وقلـــف الأشجار أو القش الذى يستخدم كمرقد للحيوانات . فى الغالب يتم تدعيم أو تعضيد الـــبالة بالنتروجين والفوسفور وربما المغذيات غير العضوية الأخرى . توضع المادة فى كـــومة بسيطة وتشكل فى خطوط طويلة التى تعرف بالنوافد أو تقدم فى وعاء كبير مجهز بـــبعض وســـائل الـــتهوية . يجـــب أن تصان الرطوبة وتزود التهوية إما بواسطة الخلط

الميكانيكـــى أو بواسطة بعض وسائل التهوية . التهوية قد تزود بواسطة مروحة بسيطة أو بواسطة إدخال نظام توزيع هواء أكثر تعقيداً تحت البالة المفتوحة . إذا كانت التهوية تؤدى إلـــى انفـــراد الســـموم المتطايرة فإنه يجب أن يتم اصطيادها حتى لا يحدث انبعاث لهذه المركبات للغلاف الجوى . استخدام الأوعية مع الكمبوست قد يكون مطلوباً عندما يحتوى الكمبوســت على كيميائيات ضارة . الحرارة التى تنفرد خلال نمو الميكروبات على المادة العضوية الصلبة لا تختفى بشكل مناسب ومن ثم ترتفع الحرارة . درجات الحرارة العالية (٥٠ – ٦٠°م) فى الغالب تكون أكثر ملائمة للانهيار الحيوى عما هو الحال مع درجات الحـــرارة المنخفضـــة التـــى تصان فى بعض الكمبوست . مع بعض المواد الضارة فإن الحرارة لا تصل إلى ٥٠°م .

لقـــد اســـتخدم اقتـــراب عمـــل الكمبوست كوسائل لمعالجة الأرض الملوثة بملوثات الكلوروفيـــنولات . تركيزات مختلف الكلوروفينولات التى توجد فى المادة التى حدث فيها الكمبوستية والتى توضع فى خطوط النوافذ فى الحقل منخفضة بشكل ملحوظ خلال شهور الصـــيف عندما تكون الحرارة فى الكمبوست عالية ولكن التحول يكون بطيئاً خلال الفترة الـــباردة مـــن الســـنة . أظهر التطبيق الميدانى على مستوى الحقل العريض أن تركيزات TNT , RDX , HMX فـــى الرواسب الملوثة التى وضعت فى الكمبوست انخفضت لحد محسوس حيث أن هذه المفرقعات الثلاثة تنهار حيوياً (Ziegenfuss et al, 1991)· لقـــد أدت التجـــربة المعملـــية الصغيرة فى عمل كمبوست لمادة TNT على الاقتراح بأن المعالجة الابتدائية اللا هوائية قبل مرحلة التحلل الهوائى للكمبوست مطلوبة بسبب التحطم الكامـــل الأكثـــر للمفرقع . أظهرت تجربة التقييم على مستوى المعمل كذلك انهيار مكثف لمـــركبات PAH's التـــى تحتوى على اثنين ، ثلاثة وأربعة حلقات وليس خمسة أو ستة حلقات PAH's .

الاستعادة الحيوية للماء الأرضى فى نفس الموقع Biorestoration

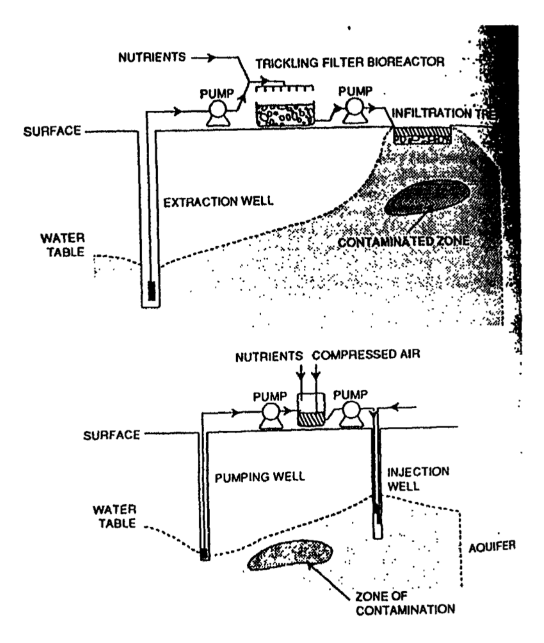
مـــن الطـــرق الشائعة فى المعالجة الحيوية فى نفس الموقع تلك التى تتضمن إدخال المغـــذيات والأكســـجين فى الطبقة المائية تحت سطح الأرض اعتماداً على دور الكائنات الدقـــيقة المتوطنة فى تحطيم الجزئيات غير المرغوبة . يطلق على هذه العملية فى بعض الأحـــيان " الاســـتعادة الحيوية " . معظم المواقع الملوثة التى عوملت كانت تحتوى على الايدروكـــربونات البتـــرولية كملوثات . التسرب من الخزانات تحت الأرض التى تحتوى الجازولـــين تـــؤدى إلـــى ظهـــور البنزين والتولوين والاثيل بنزين والزيلينات . حيث أن مركبات BTEX تكون فى البداية فى مرحلة الجازولين فقد توجه الاهتمام لهذه المركبات لأنهـــا ســـامة كما تدخل الوسط المائى فى صورة انفراد مؤازر . هذا الانفراد والكميات الموجـــودة فـــى الوسط المائى ترجع إلى الذوبانية المعقولة فى الماء والتوزيع الثابت لهذه

المــركبات مــن الجازولين للأوساط المائية . المياه الأرضية الملوثة بوقود الديزل ووقود الطائرات تعامل كذلك بنفس الطريقة .

بدايــة فــإن معظم الزيت الحر أو الايدروكربونات تزال بواسطة واحدة من الوسائل الطبيعــية العديــدة . المعالجــة الحيوية بدون هذه الإزالة تعتبر تافهة أو من الحماقة لأن المصـــدر الكبيــر ســوف يستمر فى إضافة مركبات كيميائية جديدة للماء الأرضى . لقد أجريت تجارب معملية كذلك لتحديد الكمية الملائمة من المواد المغذية التى يجب إضافتها وهذه ذات أهمية خاصة لتجنب إضافة كميات أكثر أو أقل كثيراً من اللازم . الكمية القليلة جداً تؤدى إلى حدوث تحول بطيء والكمية الكبيرة جداً تسد الطبقة المائية فوق القاع بسبب الكـتلة الحيوية الكبيرة التى تتكون ومن ثم تسبب توقف المعالجة . المواد المغذية الثلاثة المطلوبة بشيوع لتحقيق النشاط الأقل للميكروبات هى النتروجين والفوسفور والأكسجين . هــذه هــى العــوامل التقلــيدية التــى تحدد نشاط الكائنات الأصلية الموجودة . الأملاح النتروجينية والفوسفورية فى العادة تكون مذابة فى الماء الأرضى الذى يدور خلال الموقع الملوث . الطريقة الشائعة تتمثل فى إضافة المواد المغذية فى محلول خلال حقن الآبار فى المــنطقة المشــبعة أو من خلال أنفاق الترشيح فى المنطقة غير المشبعة أو سطح التربة (الشــكل ٨-٤) . يــتم اســترجاع الماء من الآبار المنتجة وهذا الماء يعدل مرة أخرى بالمغــذيات ثم يدور أو يعاد تدويره . تركيزات الملوثات والمغذيات فى الغالب تقاس على أســس منــتظمة بأخذ العينات من الآبار التى أنشأت بين نقاط الحقن والإزالة . فى بعض الحــالات لا يجــرى إعادة تدوير الماء وبدلاً من ذلك تصرف ويتخلص منها على السطح . (Thomas and Ward , 1989)

الانهــيار الحــيوى السريع للايدروكربونات تجرى تقليدياً بواسطة البكتريا الهوائية ويجــب أن يصان نشاطها. هذه تجابه مشاكل كبرى بسبب وجود القليل من الأكسجين فى المــاء الأرضــى حتى تحت أفضل الظروف حيث أن المصادر الطبيعية تزود الأكسجين بمعــدلات بطيــئة . نفــس المشكلة من جراء فقر ذوبانية الأكسجين المضاف للماء خلال عملية المعالجة نفسها . كمثال فإنه لانهيار أو هدم ٤٠٠٠ لتر من الايدركربونات المنسكبة تحــتاج إلى ٥٠٠٠ كجم أكسجين . حتى إذا كان الماء المضخوخ مشبع بالاكسجين النقى (لإعطــاء ٤٠ مللجــم أكســجين / لتر) وليس الهواء فإنه تكون هناك حاجة لكمية ١١٠ ملــيون لتر ماء لمعالجة ٤٠٠٠ لتر / ايدروكربونات منسكبة . نتيجة لهذا الوضع يضاف فــوق أكسيد الأيدروجين H_2O_2 فى بعض الأحيان للمحلول المغذى كمصدر للأكسجين (Mc Carty , 1988) . فــوق أكســيد الايدروجين ذات ذوبانية عالية فى الماء ويتكسر بــبطء فــى الطــبقة المائية فوق الطبقة الصلبة لإعطاء أكسجين حر . هذا ولو أن العناية واجــبة لأن H_2O_2 ســامة لــبعض الأنواع عند ١٠٠ - ٢٠٠ مللجم / لتر . يمكن تقليل مشكلة السمية أو تجنبها إذا أضيف تركيز واطى من H_2O_2 فى البداية وليكن ٥٠ مللجم /

لتـــر ثـــم تجرى الزيادة بالتدريج لإعطاء ١٠٠ مللجم / لتر , Thomas and Ward) 1989) . طـــريقة تحفيز نشاط الميكروبات الهوائية قد تخلق صعوبات سواء كان التحفيز يـــتحقق بواسطة الهواء أو الأكسجين أو فوق أكسيد الأيدروجين . الحديد أو المنجنيز غير العضـــوى قـــد يترســـب بسبب زيادة جهد الأكسدة – الاختزالية المرتبطة بطريقة النشاط الهوائى أو تصبح الكتلة الحيوية أكبر وكلاهما قد يخفض من نفاذية الطبقة الصلبة المائية .
كبديل فإن انهيار H_2O_2 قد يؤدى لإنتاج الغاز داخل المنطقة الصلبة المائية الذى يمكن أن يقلل من نفاذية الطبقة الصلبة المائية أيضا .



شـــكل (٨-٤) : معاملة الماء الأرضى فى نفس الموقع باستخدام خنادق الترشيح (أعلى) وبئر الحقن (فى القاع) . يلاحظ استخدام المفاعل الحيوى فوق الأرض .

نجـاح الاسـتعادة الحـيوية يعـتمد علـى هيدرولوجية أو مائية الموقع . إذا كانت الهيدرولوجـية معقدة فإن النجاح يمثل مشكلة وفى بعض الأحيان تكون المعالجة الحيوية ذات قيمة مشكوك فيها . الطرق الدقيقة لتوصيف العديد من المواقع ليست متاحة فى الوقت الـراهن ولذلك فإن النجاح الشامل للمواقع المعقدة يظل محل تساؤل . بالإضافة إلى ذلك فـإن بيـئة تحت السطح يجب أن تكون منفذة بما فيه الكفاية بما يسمح بانتقال النتروجين والفوسـفور والأكسـجين المضاف للكائنات الدقيقة التى توجد عند المواقع المتباينة تحت السـطح التى تحتوى على الملوثات . حركة الماء هذه يشار إليها بالتوصيل الهيدروليكى Hydrautic conductivity وهـو محـدد للمخـرج المـوجب . معدلات انسياب الماء الأرضـى أكبر من ١٠-٤ سم / ثانية (أو أكبر من ٣٠ متر / سنة) تعتبر موصلة جيدة لتحقيق المعالجة الحيوية الناجحة ولكن قيم التوصيل الهيدروليكى هذه والضرورية للمعاملة ليست مطلقة .

هـذه الطـرق نجحت فى تحطيم عدد من الملوثات فى العديد من المواقع كمثال فى معاملة استمرت ٣ سنوات للماء الأرضى الملوث بالزيت ومواد إنتاج الزيت حدث خفض فـى تركيزات BTEX والبنزين من ١٠^{٢} حتى ٤ ومن ١١٥ حتى ٠,٦ ميكروجرام / لتر على التوالى (Chang et al., 1997) . على نفس المنوال فإن الماء الأرضى عند منشأة إنتاج وتخزين الجازولين كانت بالضرورة خالية من ايدروكربونات البترول بعد ١٠ شهور مـن المعاملة بمحاليل تحتوى على يد٢ أ٢ وأملاح الأمونيوم والفوسفات (Fogel et al. 1989) . الموقع الملوث بالاثيلين جليكول أصبح خالياً من أية مستويات يمكن تقديرها فى ٢٦ يوم كما حدث خفض ٩٤% أو أكبر من تركيز PCP فى الطبقة العليا ١٠م فى اختبار صـغير لمعالجـة المـاء الأرضى عند موقع استخدم فيه PCP من قبل لمعالجة الخشب ومنـتجات الأخشاب (Fu and O' Toole , 1990) . مجاميع الميكروبات ونشاطها قد تبقى عالية فى المناطق المعاملة حتى بعد سنتان من المعالجة الحيوية فى نفس الموقع .

لقـد استخدمت طرق مشابهة لتحفيز الانهيار الحيوى لمركب TCE فى الحقل . فى إحدى الحالات تم إضافة الميثانول كمصدر طاقة للكائنات الدقيقة التى تهدم TCE وكذلك المـواد المغذية غير العضوية فى النظام الذى يحتوى على خنادق حقن واستخلاص وكان معدل انهيار TCE حوالى ١٠% لكل شهر . فى حالة أخرى تم إضافة الميثان والأكسجين بالتـبادل عند تركيزات ٢٠ – ٣٢ مللجم / لتر على التوالى وقد قامت الإضافتان بتنشيط البكتـريا المتوطـنة المؤكسدة للميثان (متغذيات الميثان Methanotrophs) التى تقوم بالتمثيل المقارن لمركب TCT . لم تضاف مغذيات أخرى وقد حدث تحطيم ٢٠ – ٣٠% للمركب فترة الاختبار Thomas and Ward , 1989)) .

المعــاملات فى نفس الموقع تتضمن المغذيات ومصدر أو أخر من الأكسجين وهى تســتخدم فــى العديد من العمليات الحقلية (Devine , 1992) . لقد تم النصح بعدد من الطرق الجديدة للتزويد بالأكسجين فى الوقت الراهن . البعض يعتمد على الانهيار البطىء لبيروكســيد المغنسيوم (MgO_2) وبيروكسيد الكالسيوم (CaO_2) أو بيروكسيد ايدروجين الــيوريا حــيث يــتم التــزويد بالأكسجين بمعدل بطىء ومؤازر . كمثال فإن بيروكسيد المغنسيوم فى بعض المرحلة الصلبة سوف يتكسر ببطء تبعاً لهذا التفاعل .

$$MgO_2 + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + \frac{1}{2} O_2$$

فى الحالة التقليدية تنشأ الآبار فى ممر أو مسار انسياب الماء الأرضى المحتوى على الملوثات . عندئذ تقدم قوالب أسمنتية تحتوى على بيروكسيد المغنسيوم فى هذه الأبار . لقد أدى هــذا الاقتراب إلى خفض تركيز BTEX من ١٧ إلى ٣,٤ مللجم / لتر حيث يتحرك الماء الأرضى خلال المادة المنفذة . هذا ولو أن بعض صعوبات التشغيل مازالت موجودة تحــتاج للحلول . النظم التى تستخدم بيروكسيد الكالسيوم وبيروكسيد المغنسيوم تم تقييمها للعلاج الحيوى لايدروكربونات البترول .

بعــض البكتــريا قــادرة علــى استخدام النترات بالإضافة إلى الأكسجين كمستقبل للالكتــرون ومــن ثم تنمو وتهدم عدد من الوسائط فى الماء ناقص الأكسجين الذى يزود بالنترات . النترات لافت الاهتمام بسبب ذوبانيته العالية فى الماء علاوة على رخص ثمنه ولكنه يجب الحذر لأن النترات إذا وجدت فى مياه الشرب بمستويات أعلى من ١٠ مللجم / لتر (على صورة N) تعتبر ملوث بنفسها . بالإضافة إلى ذلك فإن فقاقيع الغازات للناتج النهائــى من الاختزال الكامل للنترات (N_2) قد يحل محل الماء فى الثقوب داخل الطبقة الصــلبة المائية ومن ثم يختزل ويقلل من التوصيل الهيدروليكى . هذا ولو أن النترات قد اســتخدمت بنجاح كمستقبل الكترون للمعالجة الحيوية للملوث BTEX فى الطبقة الصلبة المائــية ناقصــة الأكسجين الملوثة بالوقود . الماء الأرضى الذى يزال من الطبقة الصلبة المائــية يضــاف إليه نترات البوتاسيوم KNO_3 (وكذلك النتروجين والفوسفور كمصادر مغذيــة) ويعاد إدخاله فى الموقع مكان التلوث خلال أنفاق ترشيح . تركيز BTEX فى بئــر الاســتخلاص انخفضــت بحوالى ٩٩% نتيجة لتنشيط البكتريا القادرة على استخدام النتــرات كمستقبل بديل (مزيلات النترتة Denitrifiers) عندما كانت مستويات الأكسجين قليلة أو عندما تنخفض للصفر Gerrberg et al., 1995)) . لقد جرى اختبار حقلى عند موضع فى ولاية ميتشجان ملوث بوقود الطائرات JP – 4 لتقدير كفاءة النترات . ولو أن تركيز كل مكون BTEX انخفض من ٧٦٠ ، ٤٥٠٠ ، ٨٤٠ إلى أقل من ١ ، أقل من ١ ، ٦ ميكروجــرام / لتــر مــع البنــزين والــتولوين والاثيل بنزين ولكن كان ٢٠ – ٤٠ ميكروجــرام / لتــر لمشابهات الزيلين الكلية فإن تصميم الاختبار لا يسمح بفصل درجة الانهيار الحيوى المرتبط مع الأكسجين والنترات كمستقبلات للالكترون (Hutchins et

(al., 1991 . قـد يـتم التزويد بالنترات كذلك فى القوالب المنفذة الموضوعة فى خنادق مـرتبطة عموديا فى اتجاه انسياب الماء الأرضى ومستقبل الالكترون ينفرد ببطء. أظهر التقيـيم المعملى الانهيار الحيوى للتولوين والاثيلين بنزين والزيلينات وليس البنزين تحت ظروف فقد النترتة الموجودة .

السـلفات وأيون الحديديك يعملا كمستقبلات للالكترون مع بعض البكتريا وفى وجود واحـد أو غيـره من الأيونات يتم تمثيل بعض الوسائط . كلاهما ذات أهمية فى الانهيار الحيوى للمنتجات الطبيعية ويحتمل أن تكون كذلك فى تحطيم المركبات المخلقة . هذا ولو أن استخدام السلفات فى المعالجة الحيوية المهندسة محدودة بسبب الناتج النهائى لاختزالها وهـو كبـريتيد الايدروجـين H_2S سـام للكائنات الدقيقة والإنسان والحيوانات الراقية والنـباتات. استخدام أيون الحديديك كمستقبل للالكترون فى عمليات التنظيف على مستوى الحقـل لـم يتوسـع بسبب المشاكل من جراء انتشار هذه المادة غير الذائبة خلال الطبقة الصلبة المائية الملوثة .

كما فى إجراء العمليات الزراعية فى الأرض فإن الحقن / التعزيز الذاتى ينفذ عمليا لاستعادة الماء الأرضى فى نفس الموقع . تقريبا فى جميع الحالات فإن المقارنة التجريبية لا تجـرى ومـن ثم فإن كفاءة العملية لا يمكن تقييمها . قد يقول البعض أنه بسبب أنها لا تسـبب ضـرر ومن الممكن أن تكون مفيدة فلماذا لا تقوم بإجرائها ؟ الانتقادات ضد هذا الاقتراب يشمل التكلفة الإضافية وكذلك التحريض بعدم الأمانة المرتبطة ببعض الإدعاءات عـلاوة على عدم السهولة الخاصة بحقوق استخدام الطرق التى نادرا ما تم تقييمها بدقة . هـذا ولو أن بعض الاختبارات قصيرة المدى أظهرت تنشيط فى الانهيار الحيوى للملوث TCE ورابـع كلـوريد الكـربون فـى نطاق اختبارات صغيرة . بعض هذه الاختبارات أظهرت مشاكل مع هذا الاقتراب مثل انسداد الطبقة الصلبة المائية بواسطة الكثافات العالية مـن الخلايـا ونقص أو قلة حركة أعداد كافية من الخلايا بعيدا عن نقطة دخولها واختفاء التأثير النافع للحقن بعد عدة أسابيع .

المعالجة الحيوية الجوهرية أو الحقيقية Intrinsic bioremediation

خلال خمسة عقود من الزمان كان معروفا أن بعض المركبات المخلقة التى أضيفت للتـربة اخـتفت مع الوقت وكان هذا النشاط نتيجة لفعل الميكروبات . لقد كانت معلومات مشـابهة مـتاحة للمياه الأرضية . إذا كان معدل الاختفاء سريعا بما فيه الكفاية بحيث أن الإنسـان والحـيوانات الراقية النباتات لا تتعرض له فلا يلقى أى اهتمام بالتلوث . معدل الاخـتفاء قد يكون بطيئا أو سريعا ولكن غياب تعرض الكائنات الراقية للمركب الكيميائى اعتبـرت كممـثل لطـريق قبول إزالة المركب الكيميائى . هذا ولو أن انبعاث الملوثات الصناعية بكميات مهولة وتسرب حجوم كبيرة من السوائل من الخزانات والدفن المتعمد أو عـن طريق الخطأ للنفايات فى الأراضى والماء أبرز الحاجة للمعالجة الهندسية . هذا ولو

أن التـــزويد بمجامـــيع كبيـــرة مـــن الكائنات الراقية لا تتعرض فإن العمليات الميكروبية الطبيعية تظل وتبقى اختيار معقول وفعال للتخلص وإزالة المواد السامة .

السنوات الحديثة كانت شاهداً على زيادة الاهتمام بالعمليات الطبيعية هذه . فى اتساق مع موضة وضع مسميات جديدة فإن الظواهر الطبيعية أطلقت عليها مسميات مختلفة مثل المعالجـــة الحـــيوية الحقيقية Intrinsic bioremediation أو المعالجة الحيوية الطبيعية Natural أو المعالجة الحيوية السالبة Passive أو التوهين الحيوى Biuattenuation . جمـــيع المسميات تشير إلى نفس المعنى بما يسمح للميكروبات المتوطنة باستخدام إمدادات المـــواد المغذيـــة ومستقبلات الالكترون فى البيئة المحيطة وتنمو عليها أو يمكن أن تقوم بالتمثيل التصادفى والملوثات قد تسبب تحطمها الميزة الواضحة هى : التكلفة القليلة .

بالنســبة للمعالجـــة الحيوية الحقيقية أو الجوهرية ولكى تكون اختيار مقبول للتنظيف فإن تقييم المخاطر سواء كانت أساسية أو صورية مطلوبة . يجب أن يوضح هذا الاقتراب أن التأثيرات الضارة أو المعاكسة على الإنسان والنباتات الراقية والنظم البيئية الطبيعية لا تحدث . المعالجة الحيوية الجوهرية قد تتطلب أن يزال مصدر التلوث فى البداية لمنع أى دخـــول وانتشـــار إضـــافى فى الوسط المحيط أو أن بعض النظم مصممة لمنع أى هجرة إضـــافية للملوث فى الطبقة الصلبة المائية ومن المطلوب وغالباً وضع برنامج استكشاف طويل المدى لتأكيد أن الانهيار الحيوى فى الحقيقة واقع يحدث وأنه لن يحدث تحرك لاحق للملـــوثات . هـــذا البرنامج قد يتضمن قياس الملوثات وكذلك تقييم النشاط الميكروبى عن طـــريق توضيح أن مستويات الأكسجين الذائب أو النترات أقل من التركيز الأصلى أو أن منتجات الانهيار الحيوى تظهر للعيان . اختيار المعالجة الحيوية الحقيقية تسفر عن تكاليف قليلة كما أنها لا تتطلب مجهودات وإجراءات كثيرة .

الزيت المنسكب فى البحر Marine oil spills

الاهـــتمام بتنظيف الزيت المنسكب فى مياه البحار وعند مصبات الأنهار وفى المياه العذبة وكذلك استخدام الكائنات الدقيقة لتخليص الشواطىء المجاورة من الزيت موجود منذ ســـنوات عديدة . أظهرت الدراسات المبكرة أن البكتريا المؤكسدة للايدروكربونات واسعة الانتشـــار ولكنها محدودة بتوفر كفاية من النتروجين والفوسفور عندما يصل الزيت للماء والمستحضـــرات المحـــتوية على أسمدة محبة للدهون أو الزيوت Oleophilic مفيدة من الناحية العملية . ليس قبل أن ناقلة البترول Exxon Valdez تستقر على الحيد البحرى أو الصـــخور قـــرب ســـطح الماء فى منطقة برنس ويليام ساوند فى ألاسكا اقتراب المعالجة الحـــيوية للزيت فى المياه السطحية . فى ٢٤ مارس ١٩٨٩ تم انسكاب ٤٢ مليون لتر من الـــزيت فى الخليج من هذه الناقلة مما أدى تلويث الماء والشواطىء المجاورة . نتيجة لهذه الكارثـــة اضـــطلع البرنامج بالتقدير الفورى فى المعمل والحقل عن سبل ووسائل وطرق

تحفيز الانهيار الحيوى للزيت . التنظيف الذى تم كان يمثل أكبر عملية معالجة حيوية فى الحقل تم تنفيذها .

الدراسات المعملية التى أجريت بعد وقت قصير من الانسكاب أكدت مخرجات الدراسات المبكرة بأن النتروجين والفوسفور عوامل محددة وفى الغالب فإن جميع الألكانات فى زيت ألاسكا والكمية الكبيرة من PAH's حدث لها تمثيل خلال ٦ أسابيع مع محلول الأملاح غير العضوية أو السماد المحب للزيت المحتوى على النتروجين والفوسفور . بعيداً عن ذلك فإن قليل من الايدركربونات فقدت بشكل مؤكد بدون إضافة النتروجين والفوسفور (Tabak et al., 1991) . أكدت الاختبارات الحقلية وفرة البكتريا الهادمة للايدروكربونات . لقد تم اختيار أسمدة نتروجينية وفوسفورية خاصة كى تضاف على الشواطىء لأنها سوف تبقى مرتبطة بالزيت وهذا حدث محدد فى ولاية برنس ويليام بسبب حركة الماء المرتبطة بنشاط المد والجزر والأعاصير القوية . السماد محب للزيت الذى اختير كان سائل يحتوى على اليوريا فى حامض الأوليك كمصدر للنتروجين والتراى (لوريث – ٤) فوسفات كمصدر للفوسفات فإن القليل ينفذ لطبقة الرواسب فى القاع وقد تم إضافة مستحضر مكبسل من النتروجين والفوسفور لتنشيط الميكروبات تحت السطح . خلال أسبوعان كان واضحا الاختلافات فى كميات الزيت بين المناطق الشاطئية المعاملة بالسماد وتلك غير المعاملة وأظهرت القياسات اللاحقة أن ٦٠ – ٧٠% من الزيت تم هدمه خلال ١٦ شهر من الانسكاب . حتى فى غياب السماد حدث الانهيار الحيوى ولكن إضافة النتروجين والفوسفور تحفز العملية . بوجه عام وجد أن الزيت حدث له انهيار حيوى أسرع بمقدار ٥ مرات نتيجة لإضافة السماد (Les sard et al., 1995) . بسبب الاستجابة الموجبة للنتروجين والفوسفور تم معاملة ١١٧ كيلومتر من الشواطىء عام ١٩٨٩ وفى عام ١٩٩٠ تم تسميد مواقع إضافية ومازالت المناطق المعزولة تحتوى على الزيت وقد تم معاملتها عام ١٩٩١ . هذا ولو أن مكونات الزيت قد انهارت مع عدم إضافة النتروجين أو الفوسفور حيث أن البكتريا الأصلية تستخدم النتروجين الذى يوجد فى البداية والذى يصبح ميسراً بالتتابع بسبب موت المجاميع الابتدائية ومن ثم فإن الزيادة فى المعدل ذات أهمية خاصة فى المنطقة مثل ألاسكا والتى فيها يكون الجو دافئا لشهور قليلة كافية لحدوث التحلل الميكروبى (Prince , 1992) . فى الشواطى التى عولجت لم يظهر أن نقص الأكسجين ذات أهمية كبيرة بسبب فعل الأمواج مع المياه المهواه فى الخليج . فى دراسة أضيف الزيت بتعمد إلى قطع تجريبية فى الشواطىء فى ديلاويرا أتضح فائدة التسميد .

استجابة الكائنات الدقيقة للنتروجين والفوسفور والأكسجين أو تأثير الانهيار الحيوى بسيطة كى تقدر فى المعمل . من السهولة كذلك تقييم هذا الفعل فى مفاعل حيوى حيث تجرى القياسات فى طريق الانسياب داخل المفاعل وفى مسار الخروج منه . نفس الشىء غير حقيقى فى المعالجة الحيوية فى نفس الموقع . الملوثات قد تختفى من الموقع بسبب

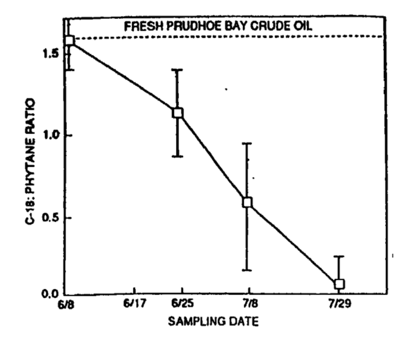
التطاير من التربة أو الماء أو بواسطة التخفيف فى الماء المناسب . لقد تم اقتراح عدد من الطرق لتوضيح أن الانهيار الحيوى يحدث أو أن المعالجة الحيوية المتعمدة قد نجحت فى الحقــل (Madsen, 1991) . إصــدار تأكــيد كفاءة المعالجة الحيوية كان حاداً فى خليج برنس ويليام بسبب التكلفة الباهظة لتنظيف المساحات الكبيرة التى تأثرت .

من الطرق لتقييم النشاط الميكروبى فى الحقل تقدير التغيرات فى التركيز مع الوقت لمادتين لهما نفس السلوك الطبيعى والكيميائى فى الطبيعة ولكن واحدة منهما فقط هى التى انهارت بسرعة معقولة . كلا المادتين تعرضتا لانهيار غير حيوى أو للتطاير ولكن حقيقة أن المــركب الأكثر انهياراً بالطرق الحيوية اختفى بسهولة أكثر أدى إلى الاقتراح بحدوث انهــيار ميكروبــى . هذا التقييم حدث عن طريق مقارنة معدل اختفاء الالكانات المستقيمة التى تحتوى على ١٧ – ١٨ ذرة كربون مع الالكانات كثيرة التفرع التى لها نفس الأوزان الجــزيئية مــثل البرستان والفيتان . الالكانات المستقيمة عادة تختفى بسرعة ملحوظة عن الايدروكــربونات المتفــرعة . الاختــبارات التى أجريت بعد انسكاب Exxon valdez أظهــرت أن نســب الالكان ذات السلسلة المستقيمة ١٨ ذرة كربون إلى الفيتان تتغير مع الــوقت (الشــكل ٨ – ٥) . هــذا ولــو أنه إذا كان الانهيار الحيوى مكثف فإن معظم الالكانـــات المتفــرعة تــتحطم بفعل الميكروبات . لذلك فإنه من الضرورى وضع مقياس قياســى داخلى للتعبير عن الانهيار الحيوى . لهذا الغرض يكون مطلوبا معيار قياسى أقل انهياراً وتم اختيار ايدروكربون مشبع ذات خمسة حلقات ذات مقاومة عالية هو 17 α (H) (4) – hopane , 21 β الهــوبان لــيس واحداً من مركبات PAH's والذى تبعاً للتعريف غيــر مشبع . الاختبارات مع الهوبان كمقياس قياسى داخلى أكدت حدوث الانهيار الحيوى للــزيت من انسكاب خليج برنس ويليام وكذلك الزيت الخام الذى أضيف عن عمد للموقع التجريبى (Le Dreau et al., 1997) .

لقــد اقتــرحت وسائل أخرى لتأكيد دور وكفاءة الانهيار الحيوى للملوثات فى نفس الموقــع . البعض يستخدم الحقائق بأن نسبة نظائر الكربون الثابتة (ك١٣ ، ك ١٢) فى ثانى أكسيد الكربون الذى ينتج حيويا فى عملية المعدنة تختلف عن تلك المرتبطة بالعمليات اللا حيوية وأن المعدلات النسبية لاستخلاص ك١٢ ، ك١٣ فى المركبات العضوية تختلف فى العمليات الحيوية واللا حيوية . لم يجرى استخدام فى الحقل لطريقة نظائر الكربون .

· تقريباً فإن جميع عمليات المعالجة الحيوية الناجحة باستخدام الطرق التى وصفت قبلا تعتمد على أفعال الكائنات الدقيقة الأصلية أو الأصيلة . للأسف توجد قليل من الإصدارات تقتــرح أن الحقــن (أو التعزيــز الذاتى) للميكروبات الفعالة مطلوب للتكنولوجيات التى نوقشــت قــبلا . الإدعــاءات بواسطة بعض الملتزمين عن النجاحات الملحوظة بواسطة الكائنات الدقيقة غير الموصفة تحت ظروف التشغيل غير المعروفة يجب أن تؤخذ كما هى – إدعـــاءات . بـــدون شك فإن بعض هذه الحقنات مفيدة بالتأكيد ولكن مطلوب معلومات

أفضـــل قبل الوصول لأية استنتاجات . هذا ولو أنه لم تثار أسئلة عن أن بعض المعاملات التـــى تجـــرى فـــى المفاعلات الحيوية ذات فائدة أو معقولة الكفاءة أو متناهية الكفاءة من جراء إدخال متعمد لكائنات دقيقة خاصة .



شـــكل (٨-٥) : التغير مع الوقت فى نسبة أوكتاد يكان إلى الفيتان (على أساس مللجم : جـــم وزن) بعـــد استخدام السماد المحب للزيت فى ٨ يونيو ، ١٩٨٩ .
(مأخوذة من Pritchord and Costa ,1991).

فطر العفن الأبيض White – rot Fungi

فطريات Phanerochaete التى لها مقدرة على مهاجمة الأخشاب تملك إنزيم خارج الخلايـــا قوى وهو يختلف عن العديد من الإنزيمات حيث يعمل على سلاسل عريضة من المركبات . الإنزيم هو بيروكسيديز مع فوق أكسيد الأيدروجين الناتج بواسطة الفطر يحفز تفاعـــل يكســـر بشـــكل مثيـــر للدهشـــة عـــدد مـــن المـــركبات . كمثال مزرعة الفطر Phanerochaete chrysosporiua حيث حظى بمعظم الدراسات العريضة للوقوف على

مقدرتـــه على القيام بالانهيار الحيوى وقد وجد أنه يهدم عدد من مركبات PAH's [مثل بنزو (الفا) بيرين ، بنزو (الفا) أنثراسين والبيرين] وأحماض داى وترايكلوروبنزويك ، والعديد من PCB's ، ٨,٧,٣,٢ – تتراكلورودايبنزو – بارا – ديوكسين ، ددت ، لندين ، كلـــوردين ، المفرقعات مثل TNT , RDX , HMX حيث يوجد قليل من كائنات دقيقة أخرى فى القدرة على الهدم .

تكنولوجيا المعالجة الحيوية التى تستخدم هذا الفطر مبشرة خاصة مع المركبات التى لا تعمل عليها البكتريا بسهولة . التحولات بواسطة الفطر بطيئة وقد فشل اختبار الانهيار الحـــيوى للـــددت فـــى التربة فى إظهار أى تأثير للفطر P. sordida فى تحفيز المعالجة الحيوية (Safferman et al., 1995) . هذا ولو أن إضافة كمية كبيرة من الحقن باللقاح (١٠% مـــن اللقـــاح على أساس الوزن الجاف من الوسط النامى على أساس التربة) لهذا الفطر للقطع التجريبية (٢١,٣ × ٣,٥ م) من التربة لعمق ٢٥ سم وقد أدى ذلك لتحفيز انهيار PCP وكذلك مركبات PAH's ذات الثلاثة والأربعة حلقات وليس تلك التى تحتوى على خمس أو ستة حلقات (Lamar et al., 1994) .

REFERENCES

Aggarwal. P.K.. and Hinchee, R.E.. Environ. Sci. Technol. 25, 1178-1180 (1991).

Al-Awadhi, N., Al-Daher, R., ElNawawy, A., and Balba. M.T., J. Soil. Contam. 5, 243-260 (1996).

Aronstein. B.N., Calvillo, Y.M., and Alexander, M., Environ. Sci. Technol. 25, 1728-1731 (1991).

Baldwin, J.J., Swider, K.T., Scalzi, M., and Nowak, J., in "In Situ and On-Site Bioremediation Fourth Symposium," Vol. 5, pp. 419-424. Battelle Press, Columbus, OH, 1997.

Borden, R.C., Goin, R.T., and Kao, C.M., Cround Water Monitoring Remediation. 17(1), 70-80 (1997).

Braddock, J.F., ruth, M.L., Catterall, P.H., Walworth, J.L., and McCarthy, K.A., Environ. Sci. Technol. 31, 2078-2084 (1977).

Chapman, S.W., Byerley, B.T., Smyth, D.J.A., and Mackay, D.M., Ground Water Monitoring Remediation 17(2), 93-105 (1997).

Cho,J.S., DiGuilio, D.C., and Wilson, J.T., Environ. Progr. 16(1), 35-42 (1997).

Cunningham, S.D., Anderson, T.A., Schwab, A.P., and Hsu, F.C. Adv. Agron. 56, 55-114 (1996).

Dablow, J., Rodgers, D.; and Moreris, H. in "In Situ and On-Site Bioremediation, Fourth Symposium", vol. 5 pp. 439-444. Battelle Press, Columbus, OH, 1997.

Dibble, J.T., and Bartha, R., Soil Sci. 128, 56-60 (1979).

Dzantor, E.K., Felsot, A.S., and Beck, M.J., Appl. Biochem. Biotechnol. 39/40, 621-630 (1993).

Environmental Protection Agency, "Bioremediation in the Field" EPA/540/N-95/500. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, August 1995.

Ferro, A.M., Sims, R.C., and Bugbee, B., J. environ. Qual. 23, 272-279 (1994).

Fu, J.K., and O'Toole, R., in "Gas, Oil, Coal, and Environmental Biotechnology II" (C. Akin and J. Smith, eds.), pp. 145-169. Institute of /gas Technology, Chicago, 1990.

Glaser, J.A., and Lamar, R.T., in "Bioremediation: Science nd Applications" (H.D. Skipper and R.F. Turco, eds.) pp. 117-133. Soil Science Society of America, Madison, WI, 1995.

Griffin, C.J., Kampbell, D., and Blaha, F.A., Hydrocarbon Contam. Soils 3, 351-361 (1993).

Hsu, T.S., and Bartha, R., Appl. Environ. Microbial. 37, 36-41 (1979).

Hyzy, J.B., and Schepart, B.S., in "Bioremediation of Pollutants in Soil and Water" (B.S. Schepart, ed.), pp. 61-74, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1995.

Jahan, K., Ahmed, T., and Maier, W.J., Water Environ. Res. 69, 317-325 (1997).

Kao, C.M., and Borden, R.C., J. Environ. Eng. 123, 18-24 (1997).

Knaebel, D.B., and Vestal, J.R., Can. J. Microbiol. 38, 643-653 (1992).

Lassard, R.R., Wilkinson, J.B., Prince, R.C., Bragg, J.R., Clark, J.R., and Atlas, R.M., in "Bioremediation of Pollutants in Soil and Water" (B.S. Schepart, ed.), pp. 207-225. American Society for Testing and Materials, Philadelphia. PA, 1995.

Lynch, J., and Genes, B.R., in "Petroleum Contaminated Soils" (P.T. Kostecki and E.J. Calabrese, eds.), vol. 1, pp. 163-174. Lewis Publishers, Chelsea. MI, 1989.

Madsen, E.L., Environ. Sci. Technol. 25, 1662-1673 (1991).

Manilal, V.b., and Alexander, M., appl. Microbial. Biotechnol. 35, 401-405 (1991).

McCarty, P.L., in "Environmental Biotechnology" (G.S. Omenn, ed.), pp. 143-162 Plenum Press, New York, 1988.

Mueller, J.G., Lantz, S.e., Blattmannb.O., and Chapman, P.J., Environ. Sci. Technol. 25, 1045-1055 (1991).

Nelson, C.H., Seaman, M., Peterson, D.M., Nelson, S., and Buschbom, r., in "In Situ and On-Site Bioremediation, Fourth symposium", Vol. 3, pp. 457-462. Battelle Press, Columbus, OH, 1997.

Nelson, E.C., Walter, M.V., Bossert, I.D., and Martin, D.G., Environ. Sci. Technol. 30, 2406-2411 (1996).

Perkovich, B.S, Anderson, T.A., Kruger, E.L., and Coats, J.R., Pestic. Sci. 46, 391-396 (1996).

Pritchard, P.H., and Costa, C.F., Environ. Sci. technol. 25, 372-379 (1991).

Qiu, X., Leland, T.W., Shah, S.I., Sorensen, D.L., and Kendall, E.W., in "Phytoremediation of Soil and Water Contaminants" (E.L. Kruger, T.a Anderson, and J.R. Coats, eds.)m, pp. 186-199. American Chemical Society, Washington, Dc, 1997.

Raymond, R.L., Hudson, J.O., and Jamison, V.W., Appl. Environ. Microbial. 31, 522-535 (1979).

Ryan, J.R., Loehr, R.c., and rucker, E., J. Hazard Mater. 28, 159-169 (1991).

Safferman, S.I., Lamar, R.t., Vonderhaar, S. Neogy, R., Haught, R.C., and Krishnn, E.R., Toxicol. Environ. Chem.. 50, 237-251 (1995).

Schnoor, J.L., Licht, L.a., McCutcheon, S.C., Wolfe, N.L., and Carreira, L.H., Environ. Sci. technol. 29, 318A-323A (1995).

Tabak, H.H., Haines, J.R., Venosa, A.D., Glaser, J.A., Desai, S., and Nisamaneepong, W., iii "Gas, Oil, Coal and Environmental Biotechnology III" (C. Akin and J. Smith, eds.) pp. 3-38. Institute of Gas Technology, Chicago, 1991.

Thomas, J.M., and Ward, C.H., Environ. Sci. technol. 23, 760-766 (1989).

Valo, R., and Salkinoja-Salonen, M., Appl. Microbial. Biotechnol. 25, 68-75 (1986).

Venosa, A.D., Suidan, M.t., Wrenn, B.A., Strohmeier, K.L., Haines, J.R., Eberhart, B.L., King, D., and Holder, E., Environ. Sci. technol. 30, 1764-1775 (1996).

ثانيا : تكنولوحيات المعالجة الحيوية : خارج الموقع وفي المفاعلات الحيوية

لقــد تم تطوير العديد من تكنولوجيا المعالجة الحيوية لمعاملة الكيميائيات السامة ليس فــى المكــان الذى توجد فيه ولكن بعد إزالتها أو نقلها من موقع تواجدها . بعض من هذه الطــرق تستخدم مع مواقع التخلص من النفايات وبسبب أن المادة الملوثة تزال من مكانها فى التربة أو رواسب القاع أو من الطبقة الصلبة المائية فإن هذه الطرق تعتبر تكنولوجيات فــى خــارج الموقع الملوث Ex situ . الخط الفاصل بين الطرق داخل In situ وخارج الموضــع لــيس واضــحا دائما لأنه فى الغالب وكما فى حالة اقترابات الضخ والمعاملة Pump and treat لتنظــيف المــاء الأرضــى فإن المعاملة تجرى بجوار أو فوق موقع الــتلوث . الطــرق التى تستخدم فى العديد من المواقع الخارجية وكذلك عمليات الضخ – المعاملة تكون مشابهة ومن ثم تعتبر معاً . بالإضافة إلى ذلك فإن التكنولوجيات المتشابهة تصــمم ليس للمواقع الملوثة ولكن للصرف الصناعى وهذا ما سوف نتناوله بالتفصيل فى هذا المقام .

المعالجة الحيوية تتأثر بشكل شائع بواسطة استخدام المفاعل الحيوى . لقد تم تطوير المفاعلات الحيوية بشكل أو آخر لمعاملة السوائل والمواد الصلبة والغازات . هذه الأنظمة تستخدم فى الغالب لتحطيم الكيميائيات ذات الأثر الباقى وغيرها من النفايات من المصانع

وهـــى تلقى الاهتمام بسبب قلة التكلفة بالمقارنة بالوسائل الأخرى للتخلص من النفايات . هذا ولو أن المعاملة خارج الموقع فى العادة تكون أكثر تكلفة عن اقتراب المعاملة فى نفس الموقــع ولكـــنها تستخدم بسبب أن خصائص النفايات أو الموقع يجعل من المعاملة داخل موقع التلوث غير عملية . التكاليف العالية للمعاملة خارج الموقع فى مقابل المعاملة داخل الموقــع تأتى من تكاليف تحريك المادة الملوثة وكذلك الميزانية المطلوبة لإنشاء المعدات المطلــوبة الخاصة بالتنظيف وكذلك الحاجة للعمالة الإضافية والحاجة للطاقة أو جميع هذه العوامل معاً .

بعض التكنولوجيات تمثل عمليات قديمة مثل معاملة الحمأة المنشطة لتيارات النفايات التى تحتوى على الكيميائيات المخلقة والأخرى أدخلت عملياً بشكل مناسب حديثاً ومازالت أخــرى موجــودة فى المعمل أو فى بعض وحدات العلاج فى المصانع الصغيرة . عندما تــدمج مع المعاملة داخل الموقع فإن المفاعلات ذات الوحدات المتحركة تؤخذ للمواقع فى الحقل وتستخدم الماء الأرضى . تستخدم طريقة الضخ بعيداً للطبقة الصلبة المائية الملوثة أو يســتخدم مـــاء الغســيل لإزالة الكيميائيات من التربة الملوثة . هذه العمليات قد تكون مســتمرة أو قــد تجرى فى لوطات أو تشغيلات مع المادة الملوثة المضافة وتزال المادة المعاملـــة بشكل متقطع . المثال التقليدى هى الوحدة المتحركة التى تستخدم لمعالجة الماء الأرضـــى المحـــتوى علـــى PCP عـــند المصنع الذى حدثت فيه إضافة المواد الحافظة للأخشـــاب . يتم ضخ الماء الأرضى لأعلى من البئر ويتم حفظ درجة الحموضة والمواد المغذيـــة للسائل . المفاعل الحيوى الذى فيه وسائل للتحكم فى درجة الحرارة يحقق انهيار حـــيوى مكـــثف للملـــوث PCP (Stinson et al., 1991) . فى حالة أخرى فإن الماء الأرضـــى المحـــتوى على دايكلوروميثان الناجم من كسر خط الأنابيب تحت الأرض يمر خـــلال مفاعـــل حيوى فوق الأرض مما أدى إلى خفض تركيز الدايكلوروميثان فى آبار الاستكشـــاف من القيم الابتدائية إلى آلاف المليجرامات العديدة لكل لتر إلى قيم فى العادة أقل من واحد وأحياناً أكبر من ٠,٠٠٥ مللجم / لتر (Flatham et al., 1992) .

المفاعلات الحيوية Bioreactors

تستخدم العديد من المفاعلات الحيوية لإنتاج المضادات الحيوية بواسطة الميكروبات وكـــذلك إنتاج المذيبات والأحماض وغيرها من منتجات عملية التخمر . لقد استخدم القليل مـــن هـــذه الميكروبات لتحطيم الملوثات فى المواقع الملوثة أو لمنع الصرف فى المياه أو الأراضى ذات الانسيابات الصناعية . معظم هذه المفاعلات تصمم للمعاملة الهوائية ونقل الأكســـجين خـــلال الســـائل عند معدل كافى لصيانة التهوية الحيوية المستمرة وهذه تمثل التكلفة الكبرى للعملية . المفاعلات غير الهوائية تم تصميمها للعديد من أنواع الملوثات .

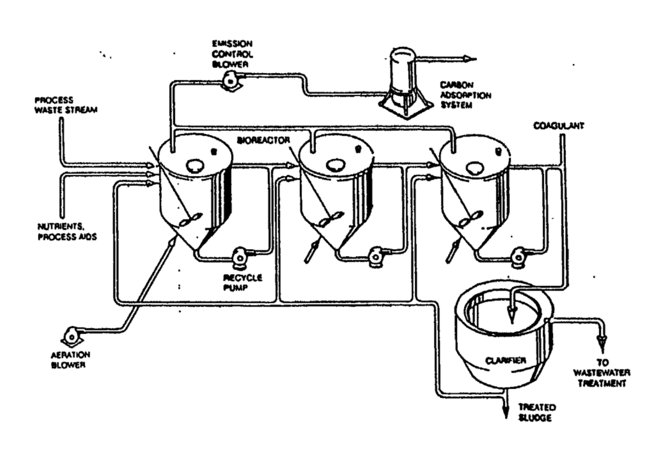
المفـــاعلات قد تكون أحد نوعين تعتمد على النمو المعلق للكائنات الدقيقة أو الخلايا غير المتحركة . فى النوع الأول تحفظ الكائنات الدقيقة فى معلق بصفة مستمرة وهى تنمو

بحرية فى الماء أو ترتبط بالتربة أو راسب القاع الذى يصان فى المعلق . هذه الأنواع من المفاعلات قد يجرى فيها تقليب بواسطة وسيلة ميكانيكية أو بواسطة الإدخال المستمر للهواء . بعض الأمثلة تذكر مثل مفاعلات العجينة أو الروبة Slurry والبرك المهواة والحمأة المنشطة . المفاعلات التى تكون فيها الخلايا غير متحركة توجد منها طرازات وأنواع عديدة . فى هذه التصميمات يتم تثبيت الخلايا على بعض أنواع القوائم المعضدة ومن ثم لا تزال مع ترك المواد المنسابة في المفاعل فيما عدا إذا كان ذلك مطلوبا . الدعامة قد تكون مثبتة أو إذا كانت الجسيمات الصغيرة هى الدعامة فإنها قد تصان فى معلق (يطلق عليها المسالة Fluidized) . إذا كانت الدعامة مثبتة فإن تيار العادم قد يدخل ببساطة إلى القمة ويمر خارجا من القاع فى المفاعل . إذا كانت الدعامة مسالة فإن الجسيمات التى تحتوى الكتلة الحيوية يجب أن تكون ثقيلة بما فيه الكفاية حتى لا تغسل خارجا عن المفاعل مع تيار الماء المحتوى على المركبات التى عوملت . العديد من الكائنات الدقيقة تدمص طبيعيا على المواد الصلبة المستخدمة فى هذه المفاعلات ومن ثم تصبح الخلايا غير متحركة .

فى العديد من عمليات المعالجة الحيوية تكون العملية مستمرة حيث أن السائل أو المعلق الملوث تدخل ويزال السائل المعامل بشكل مستمر . تجرى بعض المعاملات بواسطة تشغيلات اللوط . نظم اللوط Batch systems شائعة مع معاملة التربة والحمأة والمواد الصلبة الأخرى وكذلك مع الانهيار الحيوى الذى يتطلب فترات طويلة من الوقت . يمكن معاملة حجم كبير من السائل بواسطة الطريقة المستمرة ولكن نظم البالات أو اللوطات تستخدم فقط مع الحجوم الصغيرة . بعض المفاعلات الحيوية تعمل بنظام العمليات نصف اللوط Semibatch كما فى مفاعل اللوط المتتابع .

المعالجة الحيوية تتأثر بنوعية الطرق التى فيها يتم خلط المواد الصلبة الملوثة بشكل ثابت مع السائل فى معاملة مرحلة العجينة أو الروبة Slurry phase treatment . النظام قد يكون غير متطور ويعمل على إدخال التربة الملوثة أو الحمأة أو الراسب فى البحيرة الضيقة الضحلة التىأنشأت مع طبقة مبطنة أو قد تكون مفاعل متطور حيث يتم خلط المواد الملوثة فيه (الشكل ٨ – ٦) . فى العديد من الحالات تكون العملية متطابقة مع طريقة الحمأة المنشطة الشائعة فى معالجة مخلفات ونفايات البلديات والتى تسمح بإجراء التهوية والخلط المناسب والتحكم فى العديد من العوامل التى تؤثر على الانهيار الحيوى . بعض النظم والتصميمات تسمح باصطياد النواتج العضوية المتطايرة التى تتولد . مستوى الأكسجين المذاب ودرجة الحموضة وتركيز المغذيات غير العضوية قد يتم استكشافها والسيطرة عليها . فى المواقع التى يكون فيها الانهيار الحيوى بطيئا وفى بعض الأحيان متوقفا بسبب درجات الحرارة المنخفضة خلال جزء من السنة كما هو شائع فى العديد من

نظـــم معاملـــة التـــربة فإن الحرارة فى مفاعلات الروبة تصان فى مدى مناسب للانهيار الحيوى السريع .



شكل (٨-٦) : نظام المعالجة الحيوية بواسطة المعاملة فى طور الروبة (مأخوذة من Ryan et al., 1991).

لقد استخدم مفاعل كامل للروبة لمعاملة التربة الملوثة بمفرقع TNT تحت الظروف الـــلا هوائـــية . لقـــد تم تحميل المفاعل بسعة ٧٥٠٠٠ لتر على ناقلة تحركت إلى الموقع وملئت مع ٢٣ م٣ من التربة . لقد عملت الروبة من التربة مع الماء بنسبة ١ : ١ . لجعل الـــنظام لا هوائى ثم إضافة النشا وقامت البكتريا الموجودة بإزالة الأكسجين المذاب حيث

قامـــت بتمثـــيل النشا . لقد أدت المعاملة إلى خفض تركيز TNT من ٣٠٠٠ إلى أقل من واحـــد ملليجرام لكل كيلوجرام من التربة فى خمسة شهور (Funk et al., 1995) . لقد تـــم صـــيانة مفاعـــل الـــروبة لا هوائـــيا وكـــان هو الوسيلة لمعالجة الأراضى الملوثة بالايدركـــربون بعد الحفر . أظهرت العديد من التقييمات المعملية فاعلية مفاعلات الروبة لتحطـــيم PAH's مع حدوث انهيار مكثف لمركبات PAH's ذات الحلقتان أو الثلاثة وفى الغالب الأربعة والمركبات الحلقية غير المتجانسة والفينولات فى الكريوزوت التى تتحطم بســـرعة خـــلال ٣ – ٥ أيام . هذا ولو أن بعض مركبات PAH's ذات الأوزان الجزيئية العالية تتحطم ببطء كذلك (Mueller et al., 1991) .

معـــدل تحطم المركبات المدمصة على التربة أو الزيت فى التربة قد يزداد بوضوح بواسطة إضافة مواد ذات نشاط سطحى مناسبة أو مواد ناشرة لروبة التربة . هذا ولو أن بعض المواد ذات النشاط السطحى لم تظهر أن لها أية فائدة فى الاختبارات المعملية وهذه المـــواد عـــند التركيـــزات العالية فى الغالب تكون سامة وتثبط عملية الانهيار . لقد أدت الدراســـات المعملية للاقتراح بأن إضافة المواد غير المكلفة نسبيا والتى تنهار بسرعة قد تؤدى إلى خلق ظروف لا هوائية التى تحفز انهيار مركبات خاصة مثل دينوسيب .

خطوات طريقة المعاملة فى مرحلة الروبة قد تدمج مع طريقة الغسيل لإزالة الملوث مـــن التـــربة . لقـــد اســـتخدمت طريقة غسل التربة للمعالجة الحيوية فى مصانع معاملة الأخشـــاب التـــى تحتوى على أعلى من ٨٠٠٠ مللجم CPC لكل كيلوجرام من التربة . يجـــرى غســـيل التربة فى البداية لإزالة PCP وبعد ذلك يدخل محلول الغسيل فى مفاعل المرحلة الروبة . هذه الطريقة ثنائية المراحل تخفض من تركيز PCP فى التربة لمستوى التنظـــيف المســـتهدف عـــند الموقـــع حـــيث وصـــلت لأقل من ٠,٥ مللجم / كجم تربة (Compeau et al., 1991) .

يمكـــن استخدام الحمام أو البحيرة الضحلة كمفاعل نمو مع المعلق . التهوية والخلط يمكـــن تحقـــيقها بواســـطة التقلـــيب الميكانيكى . لقد استخدمت البحيرات الضحلة المهواة للمعالجة الحيوية لمخلفات تنقية الزيت وغيره من المواد التى تحتوى على البتروكيميائيات . لقد تم تصميم واحدة من طرق التنظيف لمخلوط ماء الصرف والحماة من وحدات تكرير الزيت . يتم الإمداد بالتهوية والنتروجين والفوسفور ولكن الحرارة لا تكون تحت السيطرة . كمـــية ٧٠٠٠ م٣ من الزيت والحماة الغنية بالشحوم تحتوى على ٢٠٠٠ مللجم PAH's و ٢٠٠ مللجم من BTEX لكل كيلوجرام . درجة الانهيار الحيوى مدونة فى الجدول (٨ – ٢) . المـــاء العـــادم من محطات التنقية ونواتج صناعة البتروكيميائيات تعامل بنجاح كذلك فى البحيرات الضحلة التى تهوى وتصلح بالفوسفات والنترات .

جدول (٨-٢) : المعالجة الحيوية للحمأة الغنية بالزيت والشحوم فى البحيرات الضحلة المهواة

Compound	Comcentration (mg/kg)	
	Initially	At end
Benzene	64.4	1.19
Toluene	19.4	1.14
Ethylbenzene	32.4	0.32
Naphthalene	290	ND[b]
Phenanthrene	150	ND
Pyrene	540	0.03
Anthracene	20	0.02
Benzoanthracene	91	ND
Chrysene	20	ND
Benzopyrene	100	< 0.01

[a]From Vail (1991) .

[b]Not detected.

الطريقة الشائعة للوصول إلى الانهيار الحيوى الفعال تلك التى تتمثل فى استخدام المفاعل التى تكون فيه الخلايا الميكروبية مرتبطة على صورة فيلم مع بعض المواد . المحلول الذى يحتوى على الكيميائيات يمر فوق الفيلم الحيوى الناتج والذى يحقق انهيار حيوى سريع بسبب الكثافة العالية للخلايا . فى تحوير للمعاملة بالفيلم المثبت تستخدم خلايا غير متحركة أو مدمصة بقوة . يمكن جعل الخلايا غير متحركة عن طريق ارتباطها بالكائن الدقيقة أو غرسها طبيعيا فى المادة الصلبة . لذلك فإن الخلايا قد تمسك فى أو على مواد معينة كثيرة مثل كرات الالجينات ، التربة الدياتومية ، ألياف زجاجية مفرغة أو رغوة بولى يورثيان أو الفحم المنشط وكريات البولى اكريلاميد . من الشائع العديد من هذه النظم ظاهرة التحمل الكبير للتركيزات العالية من المركبات الكيميائية فى الخلايا الموجودة فى أفلام أو تلك التى لا تتحرك عما هو الحال مع الخلايا فى المعلق. المقاومة الكبيرة قد تكون مرتبطة مع امتصاص الوسيط للمادة الصلبة أو غير المتحركة ومن ثم تخفض الكمية الميسرة لتقليل نشاط الكائنات الدقيقة أو بعض الميكانيكيات الأخرى .

لقد استخدمت العديد من أنواع البكتريا والفطريات وكذلك المخاليط الميكروبية على صورة أفلام حيوية أو فى نظم الخلايا غير المتحركة وقد وجد أن عديد من المركبات قابلة للانهيار الحيوى وبسهولة (جدول ٨ -٣) . الخلايا غير المتحركة توجد فى واحد من بين أنواع مختلفة من المفاعلات لتسهيل حدوث الانهيار الحيوى السريع . هذه التكنولوجيات مفيدة بوجه خاص لمعالجة تيارات النفايات من مصانع الكيميائيات كما ظهر فى مصنع

صغير لإجراء المعاملة بالحجم الكبير لتركيزات منخفضة من الجليفوسات . ماء الصرف الــذى يحــتوى هذا المركب أدخل فى معدل ٤٥ لتر / دقيقة فى عمود يحتوى على خلايا مــوجهة كمفاعــل للانسياب . لقد وجد أن الكائنات الدقيقة قادة على إجراء انهيار سريع ومكثف (Hallas et al., 1992) .

جدول (٨-٣) : الانهيار الحيوى للمركبات العضوية بوسطة الخلايا غير المتحركة أو الخلايا المدمصة بشدة

Compound	Immobilizing material or solid phase	Microorganism	Reference
Acrylonitrile	Alginate	Bievibacterium sp.	Hwang and Chang (1989)
Aniline , Chloroanilines	Diatomacceous earth	Mixed culture	Licingston nd Willacy (1991)
Anthracene	Alginate beads	Trichodema harziaum	Emisch and Rehm (1989)
2-Chlorophenol	Alginate beads	Phanerochaete drysosporium	Lewandowski et al. (1990)
Glyphosate	Diatomaceous earth	Mixed culture	Hallas et al. (1992)
4-Nitrophenol	Diatomaceous earth	Pseudomonas sp.	Heitkamp et al. (1990)
PCP	Alginate beads	Artlirobacter sp.	Lin and Wang (1991)
Phenol	Activated carbon	Pseudomoonas putida	Ehrhardt and Rehm (1989)
TCE	Alginate beads	Methylocystis sp.	Uchiyama et al. (1995)
Trichloropyridinol	Diatomaceous earth	Pseudomonas sp.	Feng et al. (1997)

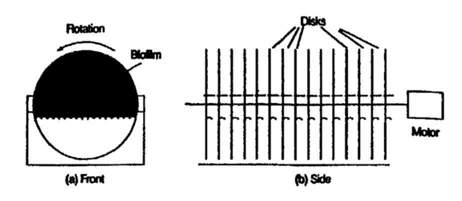
أنــواع المفاعلات التى تعتمد على الأفلام الحيوية أو الخلايا غير المتحركة تتضمن المرشــحات الدقيقة أو الفيلم المثبت أو المفاعلات الحيوية ذات الحشية المثبتة أو مفاعلات الحشية للسوائل والمفاعلات الحيوية الدوارة .

المرشــح الدقــيق Trickling fitter يمثل تكنولوجيا استخدمت لمعاملة الماء العادم (الصرف) منذ ما يقرب من ١٠٠ سنة . يسمح للمحلول بالترشيح لأسفل على مادة الملأ حــيث تنمو الكتلة الحيوية على هذا الوسط الصلب . تقوم الكائنات الحية بتمثيل الملوثات فى الماء خلال وقت المرور والمرشح الرقيق هذا مفيد جداً وتكلفته معقولة .

فـــي المفاعل الحيوى ذات الفيلم المثبتة Fixed film bioreactor يحتوى المفاعل على بعض الدعامات التى تنمو عليها البكتريا وتصبح مرتبطة . الدعامة يكون لها تقليدياً مســاحة سطح كبيرة بما يسمح بتطور كتلة حيوية مهولة ومعرضة السائل المحتوى على الملــوث يكون طبقة رقيقة على كتلة الخلايا وتنشر المركبات من السائل للفيلم الميكروبى حيث انهارت عليها . لقد استخدم هذا الاقتراب فى الحقل وثبت فاعليتة فى إزالة أكثر من ٩٩% من BTEX ومعظم PAH's من الماء الأرضى الملوث من مصنع توليد الغازات (Leahy etl.1997).

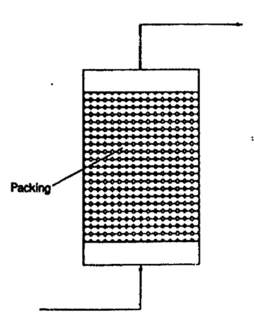
بصـــفة تكـــرارية يكون الوسيط الصلب كربون محبب منشط والذى لا يقتصر دوره علـــى ادمصـــاص العديد من الكيميائيات العضوية فقط ولكنه يعتبر كذلك تظهر عليه فيلم الميكروبات عالية النشاط وهذا يحدث بعد حقن اللقاح من المخلوط الميكروبى وفى بعض الأحيان ميكروب منفرد للكائنات الدقيقة تحطم العديد من الملوثات فى الماء ولكنها تمد من حـــياة الكربون المنشط كذلك وتخلق سريعا فى الحال . عملية إعادة الخلق للسماح بإعادة اســـتخدام الكـــربون المنشـــط مكلفة . كفاءة أو فاعلية هذا الاقتراب تأكدت على المستوى الحقلـــى الواســـع لانهـــيار مـــركب ٢,١ – دايكلوروا ثـــيان وكـــذلك الكلوروبنـــزينات وهكساكلوروسيكلوهكسان فى الماء الأرضى (Feidiker et al. 1995) .

الأفـــلام الحيوية التى تعتبر أساس المعالجة الحيوية تتأثر بواسطة المفاعلات الحيوية ذات القـــرص الـــدوار Rotating desk bioreactor (أو المـــتعهد أو الملتـــزم Contractors) . المفاعـــل يحـــتوى على أقراص عديدة مرتبطة باسطوانة العمود التى توضـــع أفقـــيا (الشـــكل ٨-٧) . الأقراص قد تكون ذات قطر ١,٥ – ٣,٥ متر. الفيلم الحـــيوى يـــتكون ويتطور على هذه الأقراص . أسطوانة العمود التى توضع تقليديا وفوراً فـــوق الســـائل الملوث تدور ببطء ومن ثم فإن نسبة مئوية عالية من الفيلم الحيوى تدمص علـــى سطوح الأقراص وتكون داخل مرحلة السائل . بسبب أن الأقراص تدور فإن الجزء فوق مرحلة السائل يتم تهويته ولكن الكتلة الحيوية المدمصة تظل رطبة حتى لو كانت فوق الماء بسبب فيلم الماء الممسوك أو المدمص . الأسطوانات وأسطوانة العمود الأفقية تكون عبارة عن خزان مطاول أو سلاسل من الخزانات التى تمر من خلالها المياه الملوثة . لقد اســـتخدم اقتـــراب مشـــابه لحـــد ما فى دراسة معملية صممت لتقييم كفاءة الفطريات مثل Frametes versicalor و Phanerochaete chrysosporium لهـــدم PCB وفى هذه الحالـــة ســـمح للفطريات لاستعمار شبكة من الصلب موضوعة داخل الأنابيب التى تدور بـــبطء للســـماح بتبليل وتهوية المفاعل الحيوى ذات القرص الدوار (Alleman et al., 1995) .



شكل (٨-٧) : المفاعل الحيوى ذات القرص الدوار (Armenante , 1993) .

الوسائل الشائعة لمعالجة المياه الملوثة تتضمن المفاعل ذات الحشية الثابتة – Fixed bed reactor . فى هذا النظام يملأ الوعاء ببعض مواد التعبئة غير المربوطة بإحكام التى لهـا مسـاحة سطح كبير بما فيه الكفاية لربط كتلة حيوية كبيرة . مادة الملأ هذه قد تكون تـربة دياتومية أو سليكا مسامية أو ألياف مجوفة أو جسيمات بلاستيك وفى بعض الأحيان حصـى لا أكثر ولا أقل . شكل توضيحى لمفاعل الحشية المملوء أو المعبأ – Packed bed reactor موضـح فـى الشكل (٨-٨) . الوعاء قد يكون مفتوحا لاستقبال السائل الـوارد أو تيار الغاز أو قد يكون مقفولا . السائل قد ينساب لأعلى خلال الوعاء (طريقة الانسياب لأعلى Upflow mode) أو لتحت (Dowonflow) . بعض المفاعلات ذات الحشـية الثابـتة تحتوى على كربون حبيبى منشط كمادة مالئة . لقد استخدمت هذه النظم للمعالجة على مستوى الحقل للماء المحتوى على مبيدات الحشائش أترازين وسيمازين بعد الحقن باللقاح الخاص بسلالات رودوكوكس وأسينيو باكترا ذات المقدرة على هذه المبيدات (Feakin et al. 1995) وكذلك الانهيار اللا هوائى لمركب ١,١,١ – ترايكلوروإيثان (De Best et al., 1997) .



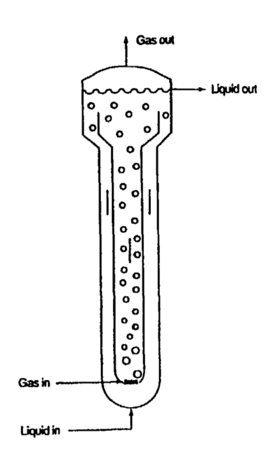
شكل (٨ ٨) : مفاعل الحشية الثابتة الذى يعمل فى نظام الانسياب لأعلى (مأخوذ من Amenante . 1993) .

مـــن أكثـــر المفاعلات التى استخدمت على نطاق واسع لهدم السوائل المحتوية على الكيميائـــيات المخلقـــة مفاعـــل الحشـــية السائلى Fluidized – bed reactor . البكتريا أصبحت مرتبطة وغير متحركة على بعض الجسيمات داخل الوعاء وهذه الجسيمات تعلق (أو تجعـــل سائلة) بواسطة الخلط المستمر أو تدوير السائل فى المفاعل . الجسيمات قد تكون كربون منشط أو رمل أو راتنج مخلق أو بلاستيك مسامى أو شبكة من الصلب الذى لا يصـــدأ . فى بعض الحالات فإنه يمكن عمل السائلية Fluidization بواسطة الغاز أو خليط من المحلول المائى والغاز . الحشوة السائلة لا تتعرض للانسداد الميكانيكى بواسطة الكـــتلـــة الحـــيويـــة الكبيـــرة الـــتـــى تظـــهر فى الحشـــوات المثبـــتة . مفاعـــلات الحشـــــوة الســـائلية استخدمت على نطاق متوسط لمعالجة المياه الأرضية المحتوية على PAH's , BTEX (Leahy et al . 1997) والعوادم من الموقع السابق لمصنع إنتاج الغاز وفـــى كلـــتا الحالتان تم إزالة أكثر من ٩٩% من المركبات المستهدفة . أظهر التقييم على مســـتوى المعمـــل جدوى هذه الاقترابات لتحطيم ١ – نافثيل أمين (Ro et al., 1997) والكلوروفيـــنولات الحشـــوات أو المـــراقد السائلية درست كذلك مع المعالجة اللا هوائية لمركب PCP والفينولات (Suidan et al. 1996) .

مفـــاعلات اللوط المتعاقبة تعتبر أساس بعض الاقترابات فى المعالجة الحيوية . فى بدايـــة العملـــيات التى تتضمن هذه النظم فإن المفاعل الذى يحتوى على مخلوط متاقلم من الكائـــنات الدقـــيقة يملأ بالسائل الملوث ويسمح للانهيار الحيوى بالحدوث والتقدم . عندما يـــتأكد مـــن أن الانهـــيار يتقدم بشكل كافى يسمح للكتلة الحيوية بالاستقرار ويزال السائل المعامل ويدخل كمية إضافية من الماء الملوث لبدأ دورة جديدة . قد نحتاج لتهوية المفاعل وتقليـــبه أو كلاهما معا خلال فترة المعاملة . مفاعلات اللوطات المتتابعة Sequencing batch reactors درســـت باستفاضـــة للوقـــوف علـــى كفاءتهـــا فـــى معالجـــة مركب تتـــراكلوروائيلين (PCE) كمـــا استخدمت فى تحطيم BTEX وغيره من مكونات وقود الطائرات الذى وجد فى المياه الأرضية (Yocum et al.1995).

فـــى مفاعـــل عمود الفقاعات Bubble column reactor يتم دفع الهواء أو بعض الغازات الأخرى خلال السائل ولا يزود المفاعل بأى وسيلة للتقليب الدافع يوضع عند قاع الـــوعاء بما يسمح بفقاعات الغاز بالمرور خلال العمود الأصلى للسائل . لقد استخدم هذا النظام فى التقييم على مستوى المعمل وأظهر كفاءة فى انهيار حامض السيانوريك بواسطة سلالة من البسيدوموناس المدمصة على معدن الطين وهدم التولوين بواسطة بسيدوموناس بوتيدا غير المتحرك على جسيمات السيليت .

مفاعل التموين الجوى Airlift reactor يستخدم نظام ضخ بالغاز أو الهواء للخلط . فى التصميم العادى يكون المفاعل عبارة عن أسطوانة عميقة يوضع فيها أنبوب اسطوانى رأســـى . هـــذه الأنـــبوبة المفتوحة من الطرفين توضع يمينا أعلى المكان الذى يضخ فيه الهـــواء داخـــل المفاعـــل . فقاعات الهواء فى تيار الهواء تمر خلال السائل فى الأنبوب المركـــزى وتهـــرب عـــند القمة . هذا فإن حركة الهواء تحدث حركة السائل لأعلى فى الأنـــبوب المركزى مما يؤدى إلى إنسياب السائل فى جزء السائل خارج هذا الأنبوب كما فـــى الشـــكل (٨-٩) . مفاعل التموين الجوى الفلاب Airlift loop reactor تحور من مفاعـــل التموين الجوى حيث تستخدم فيه مضخة للتقليب الميكانيكى لإعادة تدوير السائل أســـرع عمـــا هـــو الحال مع المعدل الذى يدخل إلى السائل الملوث إلى المفاعل . مفاعل التموين الجوى المحتوى على بكتريا رودوكوكس رودشورس ، هينوميكروبيوم تم تقييمها لمعـــرفة كفاءتهـــا فى هدم الملوث دايكلوروميثان ، ٢ - بروبانول ، الميثانول المستخدمة كمذيبات فى شرائح الطلاء .



شكل (٨-٩) : مفاعل التموين الجوى (Armenane , 1995) .

حقـن المفاعلات الحيوية بنوع واحد من البكتريا أو مخلوط معروف من الأنواع أو مزرعة مختلطة من الأمور الشائعة عمليا . هذا ناجح أيضا فى هذه النظم المهندسة وراثيا الذى يكون فيها التصميم فى صالح الكائنات الدقيقة فى السائل وفى العادة تكون عبارة عن خلطة جيدة . هذا يتعارض بشكل ملحوظ مع المخرج السالب أو محل التساؤل لحقن اللقاح / الاثـراء أو الـزيادة للمعالجـة الحيوية فى نفس الموقع In situ مع المعالجة فى نفس موضع التلوث للأراضى والرواسب الملوثة فإن العوامل التى تحدد نمو البكتريا أو الفطر غيـر معــروفة أو نادرة المعرفة . وجود الوسيط العضوى (الملوث المستهدف) يتغلب علـى عامل واحد وإضافة النتروجين والفوسفور والأكسجين تتغلب على هذه المحدوديات (إذا كانـت ذات صـلة وثـيقة) ولكـن نقـص الحركة وادمصاص الخلايا والحساسية للمفترسات والطفيليات من البروتوزوا والحساسية الميكروبية للتوكسينات قد تحد من نجاح الحقـن فى نفس موقع المعالجة الحيوية . فى المفاعل الحيوى على العكس فإن العديد من

هـــذه العوامل المحددة لا توجد أو أمكن التغلب عليها وإذا لم يكن يتم تحوير نظام المعاملة (التـــى لا يســـهل إجرائها فى المعاملات فى نفس الموقع كما أنها تكون باهظة التكاليف) لإيقــاف أو عبور هذه المحدودية. لقد ظهرت نجاحات فى المعاملة بعد الحقن مع العمود المملـــوء بـــالفحم الحبيبى المنشط مع حجم ١٠ م٣ لمعاملة الماء الأرضى الملوث بمركب ٢,١ – دايكلوروواثـــيان ، والمرشـــح الحـــيوى الذى صمم لهدم دايمثيل سلفيد وقد استخدم مفاعـــل ثابت ٢٠٠٠ لتر لهدم الدينوسيب كما استخدم المفاعل الحيوى للروبة فى المعمل لهدم مركب PCP (Otte et al., 1994) .

المرشحات الحيوية Bifilters

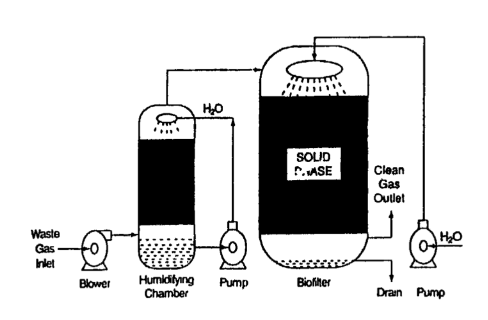
تســـتخدم الكائنات الدقيقة كذلك لتحطيم أنواع عديد من المركبات المتطايرة . فى هذه التكنولوجيات يسمح للكائنات الدقيقة بالنمو على بعض المواد المدعمة الصلبة وتيار الغاز الـــذى يحـــتوى علـــى الجزئيات غير المرغوبة تمر خلال المادة المدعمة الصلبة . الفعل الميكروبـــى الـــناتج يـــؤدى إلى تحطيم الملوثات . هذه العملية التى يطلق عليها الترشيح الحـــيوى Biofiltration شـــائعة فى ألمانيا وهولندا واليابان وقليل من البلدان الأخرى . مفاعـــل الحشـــوة الـــرقيقة والتى يتم فيه تثبيت البكتريا على العمود وقد تصمم للمركبات المتطايـــرة مـــع المـــركب الكيميائى المطلوب هدمه (أو المطلوب تنظيفه Scrubbed) والـــذى يمر خلال ويذوب فى المحلول . لحد ما فإن المنظفات الحيوية Bioscrubbers تشـــابه المرشـــحات الحـــيوية Biofilters وفيها يمر الأكسجين والغازات بداية فى وحدة تـــذوب فـــيها المواد المتطايرة فى الماء وحينئذ يدخل المحلول فى النظام وفى العادة نظام الحمـــأة المنشط والذى فيه تنهار المركبات العضوية بواسطة الكائنات الدقيقة المنتشرة فى الوسط المائى . نظم المعاملة هذه جاذبة بسبب الطاقة القليلة المطلوبة والتكلفة القليلة نسبيا وبساطة التشغيل والمقدرة المستمرة على تحطيم المركبات مع التركيزات الواطية .

الوسط الصلب فى المرشح الحيوى قد يكون تربة ، مادة عضوية كمبوست ، مسحوق القش ، شرائح القلف ، كربون منشط ، جسيمات طين أرض دياتومية أو زجاج مسامى . التـــربة والكمبوســـت من الأوساط الصلبة الشائعة وأن المركبات العضوية المتطايرة التى تمـــر خلال التربة أو الكمبوست تدمص أولا بواسطة الوسط الصلب والذى يجب أن يظل رطبا لصيانة النشاط الحيوى وعندئذ يحدث تمثيل للجزىء المدمص بواسطة فيلم الكائنات الدقيقة الممسوكة على الوسط الصلب . المرشح الحيوى البسيط الفعال حيث يوضح مرقد من التربة على قمة نظام الأنابيب التى خلالها تمر المواد المتطايرة .

عـــدد كبيـــر مـــن المـــركبات المتطايرة تنهار فى المرشحات الحيوية مثل النفثالين والأســـيتون والبـــروبيونالدهيد ومـــركبات الكبـــريت المتطايـــرة والـــتولوين والبنـــزين والدايكلوروميـــثان والفينـــيل كلـــوريد . لقد حدث اهتمام كبير بالمركبات المتطايرة ذات الـــرائحة الـــنفاذة وقـــد تم تصميم عدد من النظم لإزالة كبريتيد الايدروجين H_2S ويفول

الميثان والدايمثيل دايسلفيد (Shoda , 1991) وثانى أكسيد الكبريت SO_2 والدايمثيل سلفيد . من بين الملوثات العضوية فإن الهواء العادم الذى يحتوى على مكونات BTEX يمكن أن يعامل لتحطيم المركبات العطرية فى وسط البخار عن طريق مرور الهواء خلال التربة . هذا الاقتراب واعد لتحطيم المركبات العضوية المتطايرة عندما تعامل المياه الأرضية الملوثة بالجازولين بواسطة الهواء أو عندما تستخدم طريقة تهوية التربة لإزالة المتطايرات من طبقة الفادوز . هناك معاملات بديلة لإزالة المواد المتطايرة مثل الحرق أو الادمصاص بواسطة كربون النشط وهى مكلفة (Fanter et al., 1989) . البروبان و ن – أيزوبيوثان تنهار بسهولة عندما تتعرض للكائنات الدقيقة التى توجد فى التربة كما هو الحال مع المواد العضوية المتطايرة التى توجد فى الأبخرة المنبعثة من جازولين الطائرات ، وأول أكسيد الكربون (Frye et al., 1992) . الأمونيا والأسترات والأمينات يمكن أن تزال كذلك بواسطة استخدام المرشحات الحيوية . لقد استخدمت المرشحات الحيوية لخفض انبعاثات المواد المتطايرة من مصانع معالجة مياه الصرف ومصانع الكمبوست . بالإضافة إلى ذلك فقد استخدمت هذه العمليات فى الأساسات الحديدية وفى المصانع التى تقوم بتصنيع الكيميائيات ومصانع تجهيز الأسماك ومصانع إعطاء النكهة والمعطرات ومجازر الحيوانات ومصانع تجهيز الدخان أو التوباكو.

التصميم المفاهيمى للمرشح الحيوى موضح فى الشكل (٨-٩) . هذه الوحدة يجب أن تحتوى على مغذيات غير عضوية مناسبة وبعض وسائل منع الحموضة للأهمية . الوسط الصلب يجب أن يكون ذات مساحة سطح كبيرة لتعظيم ومعايرة امتصاص المركبات المطلوب معالجتها والسماح لتكوين كتلة حيوية كبيرة. يجب أن تكون ذات مسامية عالية كذلك وتظل محتفظة بالرطوبة . الحقن غير ضرورى فى الغالب بسبب أن الدعامة الصلبة (مثل الكمبوست أو التربة) قد تكون نشيطة بما فيه الكفاية من حيث نشاط الكائنات الدقيقة أو أن أحد أنوع الكائنات ينمو ويتطور سريعا لإنتاج كتلة حيوية كبيرة ولكن الوسط الصلب قد يحقن مع الحمأة المنشطة أو المزرعة المختلطة من الكائنات أو أحيانا بنوع واحد إذا لم يستخدم المركب بواسطة الأنواع العديدة المختلفة وإذا كانت مرحلة الأقلمة طويلة أو إذا كان الوسط الصلب فقير بطبيعته فى الكائنات الدقيقة (كما فى الكربون المحبب المنشط أو التربة الدياتومية) . قد تبرز صعوبات بسبب خفض درجة الحموضة والتى تميز بعض التحولات الميكروبية أو بسبب أن الكتلة الحيوية سوف تسد مسام الوسط الصلب .



شكل (٨-٩) : تصميم المرشح الحيوى التقليدى (Wani et al. 1997) .

استخدام الترشيح الحيوى لمعالجة المواد المتطايرة فى التربة ترتبط فى الغالب مع تفريغ ابتدائى أو طريقة استخلاص البخار لتحريك المركبات من التربة إلى المرشح الحيوى . لقد استخدمت هذه النظم فى الحقل للمعالجة الحيوية للمواقع الملوثة بالجازولين المتسرب من خزانات التخزين تحت الأرض مع المرشحات الحيوية التى تحتوى على قشور قلف الصنوبر أو مخلوط من التربة والدياتومية والسماد الكمبوست أو المواقع التى تحتوى على غازات خارجة من العمليات البترولية ومعدات الانهيار مع فلتر حيوى يحتوى على البيتموس. التقييم على مستوى المصنع أوضح كذلك كفاءة هدم BETX وغيرها من مكونات أبخرة الجازولين مع المرشح الحيوى الذى يحتوى على الكمبوست أو مرشح حيوى يحتوى على كريات السيليت وكحولات الميثيل والاثيل و ن - بروبايل مع المرشح الحيوى الذى يحتوى على البيتموس . لقد أقترحت عدة اتجاهات بناء على الاختبارات المعملية . هذه تتضمن استخدام الأغشية الليفية المجوفة ذات المسامية الرقيقة لهدم التولوين وإزالة الأمونيا مع مرشح حيوى يحتوى على بكتريا النترتة ذاتية التغذية .

المرشـــحات الحـــيوية أو المنظفات أو الصائدات الحيوية Bioscrubbirs يمكن أن تشغل كذلك لهدم المركبات الكلورينية المتطايرة . لذلك فإن ٩٨% من دايكلوروميثان تمت إزالتها مع المرشح الحيوى المزود بالكمبوست كوسط صلب (Ergas et al., 1994) . قد يكون ومفعل بواسطة الكائنات الدقيقة التى تجرى تمثيلاً تصادفيا للملوثات . كمثال فى الـنظم التـى تمر غازات الميثان أو البروبان من خلال عمود به المادة الصلبة فوق الماء Aquifer ، نشـر أو تغطية سائل يحتوى على TCE أو ١،١،١ – ترايكلوروائيان أدى إلـى حـدوث تمثيل تصادفى لها بواسطة مجاميع الكائنات الدقيقة النامية على الميثان أو البروبان (Wilson et al. 1987) . لقد حدث نوع مشابه من الانهيار لمركب TCE مع التـربة الطينية كوسط صلب . المرشحات الحيوية التى تحتوى على كربون منشط وتزود بالفينول وجدت قادرة كذلك على تحطيم جميع مركبات TCE و PCE فى تيارات الغاز (Kim , 1997) . مـركبات دايكلوروميثان والفينيل كلوريد فى تيار الغاز يمكن أن تمثل ومعظـم المـركبات تـتحطم فـى مرشـحات المرقد الرقيق المحقون بالميكوبكتريوم أو هينوميكربيوم على التوالى .

لقـد تـم تصميم المرشحات الرقيقة لمعالجة تيارات الغاز . من الناحية التقليدية فإن الهـواء الـذى يحتوى المركبات ذات الاهتمام يدخل أو يضخ فى الماء والتى تم تعضيدها بإضـافة المغـذيات غيـر العضوية ومن الممكن حقنها باللقاحات المناسبة ثم ترش هذه السـوائل أو يسـمح لها بتكوين طبقة رقيقة فوق الوسط الصلب والذى يتطور عليه الفيلم الحـيوى . لقـد اسـتخدمت هذه المرشحات لهدم التولوين والميثيل اثيل كيتون والأمينات والميركابتانات والمركبات العضوية الأخرى .

التمثيل المرافق أو التصادفى Cometabolism

لقـد تـم تصميم نظم عديدة لمعالجة المركبات حيويا والتى تحول بواسطة الكائنات الدقـيقة التـى تقوم بالتمثيل التصادفى . هذه التكنولوجيات تتطلب كربون ومصدر للطاقة حتى تصبح الكائنات الحية قادرة على التمثيل المرافق للملوث المستهدف . لقد كان مركب TCE المركب الذى لاقى الكثير من الاهتمام وقد طورت طرق ووسائل للمعالجة الحيوية الهوائـية فـى الحقل باستخدام الفينول والتولوين والميثان أو الميثانول كمصادر للكربون والطاقـة اللازمـة للبكتـريا . فـى بعض الحالات يتم حقن الفينول أو التولوين وكذلك الأكسجين فى الماء الأرضى كما أن مركب TCE ومركب سيس – ٢،١ – دايكلوروائيلين تمـثل بشـكل مكـثف . أظهر نظام كامل للمعالجة فى نفس الموقع يحتوى خنادق الحقن والاسـتخلاص بالتـبادل أن حوالى ١٠% من TCE فى الماء الأرضى حدث لها تمثيل تصـادفى كل شهر بعد إدخال الميثانول . لقد انهار TCE فى الماء الأرضى بشكل مكثف فـى نطـاق تجريبـى استخدمت فيه البكتريا التى تتغذى على الميثان وقد تم حقن الميثان والفوسفات على عمق ٢٧ متر فى الطبقة المائية الصلبة الملوثة وقد حدث خفض كبير فى

مســتوى TCE الابتدائــى ولكنه ازداد ببطء حتى المستويــات الأصلية .Duba et al)
. (1996)

اظهــرت التجارب على المستوى الصغير جدوى المعالجة الحيوية من خلال التمثيل التصادفى لمركب TCE . أحد النظم يعتمد على مفاعل التموين الجوى الذى فيه يتم إدخال الغــازات التى تحتوى على TCE فى مفاعل فوق الأرض ومن ٩٠ – ٩٥% من TCE فــى المرحلة الغازية يتحطم على الفينول الذى يعمل كمصدر للكربون والطاقة . المرشح الحــيوى ذات الغشــاء تم تقييمه حيث يمر فيها الهواء الملوث بمركب TCE خلال ألياف مجــوفة دقيقة المسام للمرشح الحيوى مع التولوين الذى يعمل كمصدر للكربون والطاقة . مفاعــل الحشوة المثبت المزود بعدد من المصادر المختلفة من الكربون والطاقة أدت إلى تحــول TCE إلــى سـيس – ٢,١ – دايكلورواثيلين وقد أقترح مفا حيوى يحتوى على Methylocystix sp. وهــى البكتــريا المؤكســدة للميثان وغير المتحركة فى الجينات الكالسيوم . الأعمدة التى تحتوى على الكربون المنشط المحبب المستعمرة بواسطة البكتريا المؤكســدة للفينول وتغذى بمحلول يحتوى الفينول والمواد المغذية غير العضوية وجد أنها تحطــم TCE و PCE وهــذه المفــاعلات الحيوية مفيدة لمعاملة الغازات المحتوية على TCE و PCE التــى تنفرد عندما يتعرض الماء الأرضى لتمرير أو عندما تعامل التربة بواسطة اختبار البخار (Tim , 1997) .

لقــد تمــت دراسة تكنولوجيات المعالجة الحيوية للعديد من المركبات الأخرى التى حــدث لها تمثيل تصادفى. كمثال المفاعل الحشوى المثبت اللا هوائى المزود بالاسيتات اتضح أنه يعضد تحول ١,١,١ – ترايكلورواثيان إلى ١,١ – دايكلورواثيان والكلورواثيان بواســطة البكتريا التى تتغذى على الميثان ومفاعل الروبة المزود بشراب الذرة حيث وجد مفيدا فى التحول عن طريق التمثيل التصادفى لمركب RDX (Young et al., 1997) . الــددت يمــثل تصادفيا لا هوائيا ولكن نواتج التحول تمثل بالبكتريا الهوائية . هذه الشركة تمثل أساس الطريقة التى اقترحت لانهيار الددت . نظام نوى الكائنات الدقيقة يتم بواسطة بكتريا انتيروباكتز كولاكا التى تفقد الددت كلورتة لا هوائيا وتكون ٤,٤ – دايكلورودايفنيل ميــثان حــيث تــنمو على وتخمر اللاكتوز وسلالة Alcaligenes التى تنمو هوائيا على مركب دايفينل ميثان ولكنها تحدث تمثيل تصادفى لمركب ٤,٤ – دايكلورودايفينل ميثان . عندما تسكن البكتريا فى الكالسيوم الجينات فإن نوعى البكتريا يصبحا قادرتين على إجراء الخطوتان فى مفاعل واحد .

العمليات اللا هوائية Anaerobic processes

تقريبا جميع عمليات المعالجة الحيوية المستخدمة عمليا ذات طبيعة هوائية . هذا ولو أن معظم البحوث المبكرة عن تدهور البنزين والتولوين والاثيل بنزين و PAH's تناولت

التمثــيل فى وجود الكائنات الهوائية والعديد من هذه المركبات تنهار في غياب الأكسجين وفى الغالب عندما توجد النترات والسلفات والأكسجين أو أيون الحديدوز كبديل وكمستقبل للالكترونات من المركبات فى تيار مياه الصرف . الأسباب عديدة مثل :

أ – المركب المنفرد محل الاهتمام قد يكون فى الأصل غير قابل للانهيار .

ب – تــيار الصرف يحتوى على عدد من المواد العضوية بعضها لا يسهل انهياره حيويا .

ج – المادة الفردية أو مخلوط المركبات قابل للانهيار الحيوى ولكن التركيزات عالية بمـــا فيه الكفاية مما يحدث تثبيط لأنواع الكائنات الدقيقة ذات المقدرة على القيام بتمثيل هذه المواد .

د – المنـــتج العضـــوى يتـــراكم لأنـــه لا يحـــدث له تمثيل لاحق بواسطة الكائنات الموجـــودة. وجود هذه الصعوبات هو الأساس لعدد من التكنولوجيات التى تدمج المعاملـــة غير الحيوية مع الانهيار الحيوى . الخطوة اللا حيوية تأتى فى البداية عادة وليس دائماً .

المـــرحلة الـــلا حـــيوية قد تتضمن المعاملة بالأوزون أو فوق أكسيد الأيدروجين أو الأشعة فوق البنفسجية أو ضوء الشمس أو الجوهر الكشاف فينتون (أملاح الحديد مع فوق أكســيد الأيدروجين) . تقليديا فإن هذا الاقتراب يستخدم مع مياه الصرف من المصانع أو الماء الأرضى الملوث ولكن بعض الاختبارات أجريت مع التربة . تقريبا جميع المعلومات تأتى من الدراسات المعملية .

المفاهـــيم عـــن هذه الاقترابات وأساس الاهتمام بها تعكس الأربعة أسباب المذكورة أعـــلاه . إذا كان المركب فى الأصل غير قابل للانهيار الحيوى فإنه يتحول لا حيويا إلى منـــتج يمكـــن أن يحدث له تمثيل . هذا هو أساس الدراسات على المركبات ذات الأوزان الجزيئية القليلة التى لا تمثل بمعدلات كبيرة أو لا تمثل على الإطلاق وكذلك البوليمرات والعديـــد منها فى صورة جزئيات عملاقة لا يمكن أن تتحول حيويا . إذا كان تيار العادم يحـــتوى علـــى مكونات قابلة للانهيار الحيوى وقليلة الاستخدام أو غير قابلة للتطبيق فإن تركيـــزات المكونات المقاومة أو العنيدة قد تكون عالية بما فيه الكفاية لدرجة يصبح معها المعالجة الحيوية تكنولوجيا غير مقبولة . بالإضافة إلى ذلك نتساءل هل بعض المعاملات الكيميائـــية أو الادمصاص مطلوب لتيار المخلفات عديدة المكونات فإن الدرجة الكبيرة من الانهـــيار الحـــيوى ســـوف تقلـــل مـــن تكلفـــة المعاملة المتتابعة و / أو زيادة حياة مادة الادمصاص إذا كان العادم الابتدائى سام فإن المعاملة اللا حيوية قد تقلل من السمية لحد ما ممـــا يجعل من المعالجة الحيوية ذات جدوى . فى النهاية إذا كان المنتج العضوى يتراكم فإنه يجب التخلص من أو هدمه بطريقة ما مما يزيد من تكاليف المعاملة .

الاقتراب الشائع يتضمن المعاملة الأولية بالأوزون . لقد استخدم هذا المؤكسد القوى لهدم الأترازين في معاملة عوادم المبيد فى التقييم على مستوى التجريب والمعمل . عملية الأوزون Ozonation تحول المبيد إلى كلورودداى أمينو – إس – ترايازين وبعد ذلك تقوم Klebsiella terragena بهـدم ذلك المركب الوسطى إلى ثانى أكسيد الكربون . المعاملة المشبعة بالأوزون أظهرت جدوى فى المرحلة الابتدائية المعاملة لعدد من المركبات بطيئة الانهـيار أو غيـر القابلـة للانهـيار الكلورينية وكذلك البنزينات المحتوية على النيترو والفينولات والتشعيع بالأشعة فوق البنفسجية قبل الانهيار الحيوى تعتبر طريقة لهدم العديد مـن أقـران PCB فـى المحلول وغيرها من المركبات . ضوء الشمس مع مادة محفزة يسـتخدم فـى المـرحلة الأولـى قـبل الانهـيار الحـيوى لمـركب PCP وغيره من الكلوروفينولات. على نفس المنوال فإن استخدام هذا ولو أن تكنولوجيات المعالجة الحيوية المهندسـة لا تعـتمد بشـكل مكثف على مستقبلات الالكترون بخلاف الأكسجين كأساس للعملـيات المـتحكم فـيها . أصبح من الواضح الآن أن البكتريا غير الهوائية قادرة على تحفيـز العديد من التفاعلات وتحطيم العديد من المركبات المقاومة للميكروبات الهوائية . كمـثال الأرض الملوثة بمبيد دينوسيب ثم تحطيم المبيد خلال ١٠ – ١٥ يوم فى مفاعلات لا هوائـية سـعة ٦٠٠٠ لتر تحتوى على ٢٠٠٠ كجم من التربة تقريبا مع إضافات النشا والفوسفات و ٢٠٠٠ لتر ماء (Roberts et al., 1993) .

فى السنوات الأخيرة حدث اهتمام خاص للجزيئات الكلورينية ليس بسبب سميتها فقط ولكـن بسـبب ثباتها فى البيئات الملوثة كذلك . الكائنات الدقيقة اللا هوائية تستطيع نزع الكلورين بالاختزال من الجزئيات الكلورينية الثابتة والتى نادراً ما تهاجم بالبكتريا الهوائية. لقـد تأكد حدوث فقد كلورة بسيط فى مفاعل الحشو السائلى اللا هوائى المقترح والمحتوى على الفحم المنشط المحبب لهدم ٢ – كلوروفينول الموجود فى الماء العادم من الصناعة (Suidan et al., 1996) . المركبات ذات محتوى الكلورين العالى PCP's ورابع كلوريد الكـربون و PCE والعديد من المنتجات الكلورينية الأخرى والبعض منها محدود الوجود والثـبات تـتحول إلى مركبات أفضل بواسطة الميكروبات الهوائية لأن التحولات الهوائية للجـزئيات التـى تحـتوى على كلورين أقل تحدث أسرع فى أغلب الأحوال . كمثال فقد الكلـورة الابتدائـى لا هوائيا لمركب PCE فى الماء الأرضى وبخار التربة المرتبط مع حقن الميثانول متبوعا بالتمثيل الهوائى للدايكلوروائيلين وغيرها من المنتجات التى تكونت. مثال آخر ما يحدث مع مفاعل الفيلم الحيوى ذات المرحلتين اللا هوائية – الهوائية والذى اقترح لمعالجة الماء الأرضى والصرف الصناعى المحتوى على جزئيات عالية الكلورين . فـى المرحلة اللا هوائية فإن المزرعة المختلطة تقوم باختزال TCE ونزع الكلور منه وكذلك الكلوروفورم وهكساكلورو بنزين فى وجود الأسيتات لإنتاج المنتجات فاقدة الكلور جزئيا . هذه المنتجات الأقل كلورينية تدخل عندئذ فى مفاعل هوائى وفى النهاية يتم تحويل

أكثـــر مـــن ٩٣% من الوسائط الثلاثة إلى منتجات غير متطايرة وثانى أكسيد الكربون - أظهرت دراسة معملية أن TCE يمثل تصادفيا ولا هوائيا إلى سيس ٢,١ - دايكلوروايثيلين فـــى وجود الأسيتات وهذا الدايكلوروايثيلين ينهار حينئذ فى وجود الأكسجين . فى دراسة أخرى فى المعمل ثبت أن تركيز PCB ينخفض بمقدار ٧% فى روبة التربة التى تتعرض أولاً لفطـــر وفى اللا هوائية ثم الهوائية (Euans et al., 1996) . المركبات الهالوجينية التى تحتوى على ذرة كربون واحدة تتحول بشكل كامل تقريباً لا هوائيا بعد حدوث اختزال الســلفات فى مفاعل عمود الفيلم الحيوى المحتوى بالكائنات الدقيقة الخاصة بالمجارى مما أدى إلى اقتراح طريق ممكن لتحفيز التحول (Cobb and Bourser , 1991) .

إمكانـــية اســتخدام نظـــام التتابع لا هوائى - هوائى للمعالجة الحيوية للتربة الملوثة بمفـــرقع TNT جـــذبت كثيـــر من الانتباه . الاقترابات تتضمن وضع التربة فى طبقات وتغطيـــتها أو تغـــريقها مع مواد نباتية لخلق وسط لا هوائى حيث الكائنات الهوائية تقوم باســـتهلاك الأكســـجين ، واســـتخدام الكمبوست المكمور فى الماء فى المرحلة الابتدائية وإضـــافة وســـائط عضوية بسيطة فى المرحلة الابتدائية . بالإضافة إلى ذلك فإن صبغات الأزو وعوادم عمليات التبييض وصناعة المنسوجات تتعرض لمعاملة متتابعة من الكائنات اللا هوائية ثم الهوائية (Field et al., 1995) .

المعاملة الميكروبية واللا ميكروبية المشتركة Combined treatment

التكنولوجـــيا التـــى تعتمد حصريا على المعالجة الحيوية تفشل فى الغالب فى تحقيق تحطـــيم فعال ومكثف للملوثات العضوية فرديا أو واحد أو العديد من مخلوط . على نفس المنوال فإن استخدام الجوهر الكشاف فينتون كخطوة أولى فى المعاملة التى اقترحت لعدد من الجزئيات الكلورينية (Koyama et al. 1994) .

فـــى بعـــض الحـــالات تكون المرحلة الابتدائية هى الانهيار الحيوى والثانية اقتراب المعالجة اللا حيوية . الخطوة الأولى غير مكلفة نسبيا لخفض كمية المادة محل التحطم فى المـــرحلة الثانية . كمثال فإنه بعد أن تقوم البكتريا الهوائية بتمثيل ترابفلوروميثيل بنزوات فـــإن نـــاتج الـــتحطم المقاوم يحدث له هدم متتابع بالتعرض السائل لضوء الشمس . هذا الاقتراب ثنائى المراحل تم تقييمه فى المعمل مع الميكروكوزم المحتوى على عينات التربة والبـــيانات أدت إلـــى اقتراح أن ٥٠% من PAH's التى تتبقى بعد المعالجة الحيوية تزال بواسطة جوهر فينتون .

التحولات الإنزيمية Enzymatic conversions

لقد اقترحت طرق لاستخدام تجهيزات الإنزيم لتحطيم الملوثات الفردية أو الكيميائيات الســـامة . بعض الإنزيمات تكون ثابتة لحد ما خلال التخزين ومن ثم يمكن أن يستخدم فى حـــالات الطوارىء استجابة للانسكاب حيث أن المواد المحفزة قد تكون ميسرة على الفور

فى صورة نشطة . لقد اقترح إمكانية استخدامها لمعالجة التربة وتخليصها من الملوثات أو المبـيدات غيـر المـرغوبة أو السـموم الأخرى . قد تكون مفيدة كذلك فى تحول بعض الملوثات الثابتة إلى منتجات غير ضارة . كلا الإنزيمات الذائبة و غير المتحركة يمكن ان تسـتخدم لهـذه الأغـراض , ولكـن معظم البحوث ركزت على الإنزيمات غير المتحركة Immobilized .

الإنزيم الجامد على زجاج مسامى أو سليكا مسامية وجد أنه يقوم بالتحليل المائى لعدد مـن المبـيدات الحشرية الفوسفورية العضوية فى المحلول وكذلك فإن إنزيم فوسفوترا ى اسـتريز مـن ايشيرشـيا كولاى كان جامداً على غشاء نيلون أو مسحوق أو أنبوب . لقد اقتـرح أن كـلا الإنـزيمية تعتبر كوسائل لهدم وفقد سمية المبيدات . الإنزيم المبنى على الأسـاس الرغوى يقوم بالتحلل المائى لعدد من المركبات الفوسفورية العضوية استخدمت كوسائل عصبية فى الحرب الكيميائية وقد اقترحت كوسائل تستخدم فى الحقل للتخلص من التلوث. على نفس المنوال فإن إنزيم الفوسفورترا ى استريز فى رغوة البولى يوريثان التى تتميـز بصفات تخزين جيدة اقترحت كوسيلة أو طريقة لهدم المواد الفوسفورية العضوية العصبية (Legeune et al., 1997) . الإنزيمات تضاف للتربة كذلك حيث تدمص على مواد خاصة وقد اقترح أن هذا المدمص يمكن أن يستخدم من ضمن وسائل التحلل المائى للمبـيدات الحشرية مثل الديازينون . فى الحقيقة إضافة الباراثيون هيدروليز للتربة يحول أكثر من ٩٠% من الديازينون بمعدل ١ جم / كجم إلى منتجات غير سامة فى ٤ ساعات. لقـد اقترح كذلك أن المركبات العطرية السامة فى الماء قد تصبح غير ضارة عند تحولها إلـى منـتجات أقل ذوبانية وأعلى فى الوزن الجزيئى كما يحدث مع إضافة البيروكسيديز وفـوق أكسـيد الأيدروجـين أو باستخدام اللكيز لتحويل ٤,٢ – دايكلوروفينول وحدات محـدودة غيـر ذائبة فى الماء والتى لا تتسرب خلال التربة . البيروكسيديز الجامد على الماجنيتـية اقترح كوسيلة لإزالة جميع أنواع الكلورفينولات من المحلول (Tatsumi et al.1996) التكنولوجيات العملية المبنية على أساس هذه الاقترابات يجب أن تستغل .

REFERENCES

Adams, C.D., Cozzens, R.a., and Kim, b.J., Water, Res. 31, 2655-2663 (1997).

Aronstein, B.N, and Alexander, M., Environ. Toxicol. Chem., 11, 1227-1233 (1992).

Banerjee, D K., Fedorak, P.M., Hashimoto, A., Mashvah, J.H., Pickard, M A, and Gray, M.r., Appl. Microbial Biotechnol 43, 521-528 (1995).

Beunink, J., and Rehm H.J., Appl. Microbial. Biotechnol. 29, 72-80 (1988).

Caldwell, S.R., and Raushel. F.M., Appl. Biochem. Biotechnol. 31, 59-73 (1991).

Cheng, T.C., and Calomiris, J.J., Enz. Microb. Technol. 18, 597-601 (1996).

Compeau, G.C., Mahaffey, W.D., and Patras,L., in "Environmental Biotechnology for Waste Treatment" (G.S. Sayler, R. Fox, and J.W. Blackburn, eds.), pp. 91-109. Plenum Press, New York. 1991.

Dasu, B.N., and Sublette, K.L., Biotechnol. Bioeng. 34, 405-409 (1989).

de Best, J.H., Jongema, H., Weijling, A., Doddema, H.J., Janssen, D.B., and Harder, W., Appl. Microbiol. Biotechnol. 48, 417-423 (1997).

Diks, R.M.M., and Ottengraf, S.P.P., Bioprocess Eng. 6, 93-99 (1991).

Ensley, B.D., and Kurisko, P.R., Appl. Environ. Microbial. 60, 285-290 (1994).

Ergas, S.J., and McGrath, M.S., J. Environ. Eng. 123, 593-598 (1997).

Ernst, C., and Reham. H.J., Appl. Mixcrobiol. Biotechnol. 43, 150-155 (1995).

Feakin, S.J., Gubbins, B., McGhee, I., Shaw, L.J., and Burns, R.G., Water Res. 29, 1681-1688 (1995).

Frye, R.J., Welsh, D, Berry, T.M., Stevenson, B.A., and McCallum, T., Soil Biol. Biochem. 24, 607-612 (1992).

Gerritse, J., Renard, V., Visser, J., and Gottschal, J.C., Appl. Microbial. Biotechnol. 43, 920-928 (1995).

Guillet, J.E., .Regulski, t.W., and McAnney, T.b., Environ. Sci. technol. 8, 923-925 (1974).

Hallas, L.E., Adams, W.J., and Heitkamp, M.A., Appl. Environ. Microbial. 58, 1215-1219 (1992).

Hartmans, S., de Bont, J.A.M., Tramper, J., and Luyben, K.C.A.M., Biotechnol. Lett. 7, 383-388 (1985).

Hwang, J.S., and chang, H.N., Biotechnol. Bioeng. 34, 380-386 (1989).

Jutras, E.M., Smart, C.M., Rupert, R.,Pepper, I.L., and Miller, R.M., biodegradation 8, 31-42 (1997).

Kampbell, D.H., and Wilson, J.T., J. Hazard. Mater, 28, 75-80 (1991).

Kim, J.O., Bioprocess Eng. 16, 331-337 (1997).

Koyama, O., Kamagata, Y, and Nakamura, K., Water Res. 28, 895-899 (1994).

Leahy, M.C., Ahreins, B.W., Blazicek, T.L., and Maybach, G.B., in "In Situ aqnd On-Site bioremediation Fourth Symposium," Vol. 3, pp. 463-468 (1992).

Lee, S.H., and Carberry, J.B., Water Environ. Res. 64, 682-690 (1992).

Livingston, A.g., and Willacy, A., appl. Microbial. Biotechnol. 35, 551-557 (1991).

Loehr, R.C., and Webster. M.T., in "Environmentally Acceptable Endpoints in Soil" (D.G. Linz and D.V. Nakles, eds.), pp. 137-386 . American Academy of Environmental Engineers, Annapolis, MD, 1997.

Mohn, W.W., and Tiedje, J. M., Microbiol. Rev. 56, 482-507 (1992).

Mueller, J.G., Lantz, S.E., Blattmann, B.O., and Chapman, P.J., Environ. Sci. technol. 25, 10551061 (1991).

Munnecke, D.M., Biotechnol. Bioeng. 21, 2247-2261 (1979).

Munnecke, D.M., in "Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compouds" (T.Leisinger, A.M. Cook, R. Hutter. and J. Nuesch, eds.) pp. 251-269. Academic Press, London, 1981.

Otte, M.P., Gagnon, J., Comeau, Y., Matte, N., Greer, C.W., and Samson, R., Appl. Microbial. Biotechnol., 40, 926-932 (1994).

Parvatiyar, M.G., Govind. r., and Bishop, D.F., Biotechnol. Being. 50, 57-64 (1996).

Pedersen, A.r., and Arvin, E., Biodegradation 6, 109-118 (1995).

Pinelli, D., Fava, F., Nocentini, M., and Pasquali, G., J. Soil contam. 6, 243-256 (1997).

Rajan, R.V., Seybold, A.L., Hickey, R.f., and Hayes, T., in "In Situ and On-Site Bioremediation, Fourth symposium," Vol. 3, pp. 451-456. Battelle Press, Collumbus, OH, 1997.

Rittmann, B.E., and Johnson, N.M., Water Sci. technol. 21 (4/5), 209-219 (1989).

Ro, K.S., Babcock, R.W., and Stenstrom, M.K., Water Res. 31, 1687-1693 (1997).

Roberts, D.J., Ahmad, F., and Pendharkar, S., Environ. Sci. technol. 30, 2021-2026 (1996).

Schanke, C.A., Bettermann, A.D., Graham, L.L., and Rehm, B.W., in "In Situ and On-Site Bioremediation. Fourth symposium," Vol. 3, pp. 267-272. Battelle Press. Columbus, OH 1997.

Smet, E., Chasaya, G., Van Langenhove, H., and Verstraete, W., Appl. Microbial. Biotechnol. 45, 293-298 (1996).

Stefanoff, J.G., and Garcia, M.B., Jr., Environ. Prog. 14, 104-110 (1995).

Swanson, W.J., and Loehr, R.C., J. Environ. Eng. 123, 538-546 (1997).

Tatsumi, K., Wada, S., and Ichikawa, H., Biotechnol. Bioeng. 51, 126-130 (1996).

Taylor, B.f., Amador, J.A., and Levinson, H.S., FEMS Microbiol. Lett. 110, 213-216 (1993).

Uchiyama, H., Oguri, K., Nishibayashi, M., Kokufuta, E., and Yagi, O., J. Ferment. Bioeng. 79, 608-613 (1995).

Vail, r.L., Oil Gas J. 89(45), 53-57 (1991).

Weckhuysen, B., Vriens, L., and Verachtert, H., Appl. Microbial. Biotechnol. 42, 147-152 (1994).

Woodward, R., and Ramsden, D., in "Gas, Oil, Coal and Biotechnology II" (C. Akın and J. Smith, eds.). pp. 59-66. Institute of Gas Technologym, Chicago. 1990.

Yocum, P.s., Irvine, R.L., and bumpus, J.A., Water environ. Res. 67, 174-180 (1995).

Young, D.M., Kitts, C.L., Unkefer, P.J., and Ogden, K.L., Biotechnol. Bioeng. 56, 258-267 (1997).

الباب التاسع

التطعيم بلقاحات الميكروبات والمعالجة الحيوية للمعادن والملوثات غير العضوية الأخرى

أولاً : التطعيم بلقاحات الميكروبات بين النجاح والفشل والكائنات المهندسة وراثياً

الكائنات الدقيقة التي تملك نظام متميز من أنشطة التمثيل الهدمي منتشرة بشكل عريض . الأراضي ورواسب القاع والمياه الحلوة والبحرية ونظم معاملة النفايات الصناعية ومن البلديات تملك في الغالب مجتمعات ميكروبية عالية التنوع ذات المقدرة على القيام بالعديد من عمليات الانهيار وعندما تتحقق هذه القدرات بشكل كامل وسريع يتم تحطيم الكيميائيات العضوية بسهولة . هذا ولو أن العديد من المركبات المخلقة تظل ثابتة لبعض الوقت في نفس هذه البيئات وحتى لو كانت هذه الجزيئات قابلة للانهيار الحيوي وما زال السؤال مطروحاً : هل التطعيم باللقاح يمكن أن يحفز بشكل كبير الانهيار لهذه المركبات أم لا ؟ هذا التطعيم باللقاحات يطلق عليه أحياناً الإنماء الحيوي الذاتي ذات الاصطلاح " Bioaugmentation " .

في المواقع الملوثة التي لا يمثل الوقت اللازم لتحطيم الكيميائيات أية أهمية فإن التطعيم أو الحقن باللقاحات الميكروبية غير مضمون ولا ينصح به بسبب أن المجموع الميكروبي القليل سوف يتضاعف ويقوم بهدم المركب الكيميائي غير المرغوب . هذا ولو أنه في حالة ما إذا كان التحطيم السريع مطلباً ذات أهمية لا يكون من المناسب الاعتماد على الاستجابة الطبيعية لميكروبات المجتمع الأصلي المتوطن في المنطقة . كمثال فإن الانهيار الحيوي البطيء قد يؤدي إلى امتصاص السموم الموجودة في التربة بواسطة النباتات ، حركة الكيميائيات خلال التربة إلى الماء الأرضي ، نقل الملوثات خلال تيار الماء الأرضي الملوث ودخولها إلى المياه المستخدمة للاستهلاك الأدمي وانتشار المركبات غير المرغوبة خلال نظم المعاملة الحيوية إلى الماء المستقبل ومن هذا الماء إلى الانهار أو البحيرات البعيدة والتي منها يحدث امتصاص للإنسان والحيوان والنبات . الأنواع الأصلية قد تعمل ولكنها في الغالب لا تؤدي دورها بسرعة كافية لمنع تفاقم وانتشار المشكلة المحلية .

من الواضح الآن أن الكائنات الدقيقة التي تعمل على بعض الملوثات تغيب في مواقع خاصة . المركب الذي يحدث له تمثيل بواسطة العديد من أنواع الكائنات الدقيقة سوف

يواجه نوعاً واحداً أو أنواع عديدة فى جميع المجتمعات الميكروبية التى تستطيع تحويله . هـذا ولو أن بعض المركبات المخلقة تتحول بواسطة أنواع قليلة جداً ومن ثم قد لا يوجد الـنوع الوحيد من بين الأنواع القليلة جداً التى تحتوى على الإنزيمات المطلوبة للتهدم فى موضـــع خـــاص . هـــذه الـــرؤية فى نفس الخط مع الملاحظات المتكررة من أن بعض المركبات العضوية يحدث لها معدنة أو يحدث لها تمثيل فى العينات فى بيئة معينة وليست أية بيئات وأن هذه الكائنات النشطة يمكن أن تعزل من بعض البيئات فقط .

التطعـــيم باللقاحـــات قـــد تخفض بشكل ملحوظ فترة الأقلمة . إذا كانت الفترة التى يستغرقها المجتمع للوصول إلى النشاط الكامل يوم واحد أو يومان فإن محاولات لتوظيف الكائن بشكل مناسب تكون من الحماقة . إذا كانت فترة الأقلمة أسابيع أو شهور طويلة كما هـــو حادث غالباً وأن المخاطر على الإنسان والحيوان والنبات المعرضون تزداد مع دوام الثبات للمركب السام فإنه يمكن الدعوة لاتخاذ إجراءات لتحفيز انهيار المركب .

فـــى الـــنهاية فإن التطعيم باللقاح قد يكون ضرورياً بسبب أن الظروف عند الموقع أنـــواع مـــن مجـــتمع الكائـــنات الدقيقة المتوطنة أو الموجودة تمكن من القيام بالوظائف المطلـــوبة بسرعة . لذلك فإنه عندما يوجد مركب كيميائى غير مرغوب بتركيز عالى بما فيه الكفاية لخفض الأنواع المتوطنة التى تقوم بالانهيار الحيوى عندما تكون درجة الحرارة عالية جداً أو إذا كانت الظروف السائدة تشجع الإجهاد فإن إضافة النوع أو الأنواع القادرة على تحطيم المركب الكيميائى والقادر على تحمل الإجهاد قد يكون ذات فائدة كبيرة .

اقتـــراب التطعـــيم بالميكروبات يجب أن يكون متعقلاً . إذا كانت هناك كائنات ذات مقـــدرة علـــى القيام بالتفاعل المطلوب فإن الظروف الملائمة لتضاعفها وإحداث التحطيم الســـريع غيـــر ضرورية فإن إضافات الطعم تكون غير مطلوبة . إذا كانت هذه الظروف غيـــر ملائمة فإن الموقف يستدعى التدخل . قلة الحاجة لإضافات الكائنات الدقيقة معروفة جـــيداً فـــى المياه والأراضى الملوثة بالزيت . هذه البيئات تحتوى على بكتريا قادرة على الـــنمو فيها وتحطم العديد من الأيدروكربونات كما أن ثبات الزيت ليس بسبب تتابع غياب الكائـــنات الحـــية ولكـــن بســـبب غياب مجموعة كاملة من الظروف الضرورية للأنواع المتوطـــنة فى الوسط والموقع حتى تقوم بالوظيفة المطلوبة وبسرعة (Atlas , 1977) . فى إحدى الدراسات التقليدية فإن إضافة مخلوط من البكتريا التى تهدم الايدروكربونات إلى ميكروكوزم مياه البحر لم تحفز انهيار الزيت الخام الملوث لمياه البحر بينما الكائنات الحية الأصـــلية المتوطـــنة قامت بهدم الزيت . على نفس المنوال فإن إضافة التربة التى تحتوى على مجموع كبير من الكائنات الدقيقة التى تهدم الايدروكربونات إلى التربة حديثة التلوث بالـــزيت تقلـــل من فترة الأقلمة ولكن سرعان ما تتضاعف الكائنات المتوطنة على الفور وتقوم بإجراء التحول المطلوب (De Borger et al., 1978) .

المقــولات المذكــورة أعلاه تنطبق على المواقع الحقلية . على العكس فإن التطعيم الميكروبـــى فـــى غايـــة النجاح بشكل متكرر فى المفاعلات الحيوية . الظروف فى هذه المفــاعلات الحــيوية تختلف لحد ما عن تلك الموجودة فى الطبيعة وكثير قد لا توجد أو يــوجد قلــيل من الكائنات الدقيقة التى تملك النشاط الخاص بالانهيار الحيوى للملوثات . لــذلك فــإن إضــافة هذه الميكروبات يكون مفيد فى الغالب بل يكون ضرورى فى بعض الأحــيان . بالإضافة إلى ذلك وبسبب أن المفاعلات الحيوية ما هى إلا نظم مهندسة بحيث أن الظروف فيها سهلة التغيير أو تكون مثلى لعمليات خاصة فإنها يمكن أن تصمم لتحفيز تضاعف ونشاط الأنواع المحقونة من الميكروبات على عكس ما يحدث فى الحقل .

النجاحات Successes

كمـــا اتضــح قبلا فإنه من الأهمية التمييز بين الكائنات الدقيقة التى تضاف أو التى يســمح لها بالنمو فى النظم المهندسة وتلك التى تضاف إلى البيئات الطبيعية . المفاعلات الحيوية فوق الأرض من الأنواع العديدة تحتوى على كائنات دقيقة أضيفت إليها سواء فى صــورة مــزارع نقية أو الاغناء أو مخاليط الميكروبات وتلك الكائنات الدقيقة التى تنمو وتــتطور وتحطم المركبات التى تنمو عليها أو تغنيها . هذه المفاعلات الحيوية المهندسة كمــثال قــد تكــون نظم معالجة النفايات الصناعية التى تتضمن الخلايا غير المتحركة أو الأفــلام الحــيوية المصــممة لمركبات خاصة أو تيارات العوادم . سجل النجاح فى هذه الحــالات جــيداً كما فى حالة استخدام مرشح رملى كامل لمعالجة الماء الأرضى الملوث بمــركب ٢،١ – دايكلوروايثان (Stucki and Thuer , 1995) . المفاعل الحيوى ذات المرقد الثابت فى نفس الموقع (التطعيم بلقاح Methylosinus trichasporium) والتى وجدت فى الاختبار الحقلى لتحطيم TCE فى الماء الأرضى ((Duba et al., 1996 ، التقيــيم الحقلـــى لـــروبة الأرض للانهـــيار الحـــيوى الهوائى للفيناتثرين فى NAPL's والأنثراســين وفقــد الكلــورة الـــلا هوائـــية لمـــركب ٣ – كلوروبنـــزوات بواســطة Desulfomonile tiedjei ، المرشح الحيوى الذى صمم لتحطيم دايمثيل سلفيد (Smet et al., 1996) .

علـــى العكـــس فـــإن سجل النجاح فى تحفيز الانهيار الحيوى فى الأراضى والطبقة الصـــلبة المائية والمياه السطحية فى نفس الموقع تتوقف على المواقع . من جهة فإن ابداء أو تحفيـــز الانـــيهار سجلت بعد إضافة البيئات الطبيعية (أو أكثر شيوعا للعينات من هذه البيـــئات التى أحضرت إلى المعمل) من البكتريا والفطريات التى تستطيع أن تمثل وتنمو علـــى المـــركبات العضوية الخاصة فى المزرعة ومن جهة أخرى قد سجلت حالات فشل كذلك.

الطـــريق الطبيعـــى للحصول على مجموع التطعيم المتتابع يتمثل فى تجهيز مزرعة غنـــية أو مـــنماة . هـــذا يتم تقليدياً عن طريق إضافة عينة من التربة أو النفايات أو الماء

الطبيعــى فــى محلول يحتوى على المركب العضوى وأنواع من الأملاح غير العضوية الضـــرورية للنمو البكتيرى . فى العادة يضاف مصدر للكربون بمستوى أعلى كثيرا مما يــوجد فــى الطبيعة ومن ثم يمكن الحصول على محصول خلايا كبير . يتم صيانة درجة الحموضـــة pH بالقرب من المستوى المتعادل ويتم تحضين المخلوط فى الظلام . عندما يــتأكد الــنمو أو اختفاء المركب الكيميائى يتم إضافة مزرعة تحتية إلى الجزء المعقم من نفــس البيئة . قد يجرى تكرار هذه العملية مرات عديدة لزيادة عدد البكتريا النشطة على وســط الاختــبار بالنسبة للكائنات الدقيقة الأخرى وحينئذ فإن المخلوط يوضع فى أطباق الاجار التى تحتوى على المركب الكيميائى تحت الاختبار وكذلك الأملاح غير العضوية . هــذه الطــريق تحقق عزلات فعالة ونشطة على المركبات العديدة . هذا ولو أن الطريقة تكون فى صالح الكائنات الدقيقة التى تنمو جيدا عند تركيزات عالية من الوسيط لا تتطلب عوامل نمو وتتضاعف عند قيم حموضة بالقرب من التعادل (٧) وتنمو بسرعة .

فــى الــبداية دعنا نفحص التقارير التى تشير إلى أن التطعيم باللقاحات يحفز تحطيم الملــوثات فى التربة . لقد ركزت هذه الدراسات على المبيدات وكذلك الزيت أو المكونات الخاصة من الايدركربونات فى الزيت . لقد أجريت هذه الدراسات بشكل شائع على ١٠ – ٣٠ جــرام تربة فى أعماق لا تزيد عن سنتيمترات قليلة وهى الطريقة التى يجب أن تظل فــى الأذهــان عــند الاستقراء لما يحدث فى الحقل حيث تقاس الأعماق بالأمتار وكما أن الخلط المناسب للقاح مع التربة من الصعوبة بمكان .

أ – **مبيد الباراثيون** : هذا المبيد الحشرى يسهل تحطمه فى التربة المحقونة بمخلوط يحــتوى علــى بسيدوموناس ستتزيرى وبسيدوموناس اريوجينورا . البكتريا الأولى تحول الباراثــيون إلــى ٤ – نيتروفينول . والثانية تنمو على وتحطم ٤ – نيتروفينول فى التربة الملــوثة بنصـــف جرام من الباراثيون لكل كيلوجرام فإن أكثر من ٩٠% تتحطم حلال ٣ أسابيع كنتيجة مباشرة للقاح . لقد أجريت هذه الاختبارات باستخدام عينات ١٠ حرام تربة (Daughton and Hsieh , 1977) . إضـــافة نفــس البكتريا للتربة فى الحقل تنتج أو تــؤدى إلى تحطيم المبيد الحشرى . الدراسة الأخيرة أجريت أخيرا بإضافة البكتريا للتربة خلال الأنابيب (القطر ٣,٢ سم) الموجودة فى التربة على عمق ١٠ سم (Barles et al.. 1975) . سبب البداية بحجم العبوات أو كمية التربة سوف تناقش فيما بعد .

ب – **IPC** : يضاف مخلوط من البكتريا فى حجم كبير من السائل إلى سطح التربة (١٠ ســم عمق) فى الصوبة الزجاجية تحطم مبيد الحشائش هذا وكذلك مبيدين حشائش مــرتبطين بــه عــندما تــوجد فــى البــداية عند مستويات ٥ ، ١٠ ، ١٥ كجم / هكتار (McClure , 1972) . علــى نفــس المــنوال فإن معاملة عينات ٥٧ مم من التربة فى اطــباق بتــرى بميكروب Arthrobacter Sp قادرة على النمو فى المزرعة على IPC تــؤدى إلــى فقد كفاءة مبيد الحشائش . فى هذه البحوث تم تقييم فعل الكائنات الدقيقة عن

طريق التقييم الحيوى المنتظم لسمية التربة المعاملة بمبيد الحشائش على النباتات الحساسة .

كلوربروفام : الإضافة لعينات التربة بوزن ٢٥ جم لنوعى بسيدوموناس التى تستخدم الكلوربروفام مما أدى إلى تحطيم هذا المبيد ((Milhomn et al., 1989 .

PCP : الفطريات من جنس Trametes , Bjerkandera , Irpex تحطم هذا المركب بسرعة عندما تحقق فى عينات صغيرة من التربة كما أن سلالة Sphingomgaes تحدث معدنة لتركيزات عالية فى التربة المحقونة بالبكتريا . خلط لقاح Rhotococcus chlorophenalicus مع ٥٠ جم من التربة أحدثت معدنة للمركب PCP . فى دراسات مبكرة وجد أن إدخال سلالة أنثروباكتر التى تمثل PCP فى عينات تربة ٢٥٠ جم الملوثة بالمبيد PCP التى خلطت باللقاح أدت إلى تحطيم هذا المركب الكيميائى . هذه البكتريا نفسها تحطم المركب الكيميائى فى التربة على عمق ١٥ سم على الأرضية الأسمنتية ولكن كثير من مبيد PCP يتحطم فى التربة التى تخلط يوميا عما هو الحال مع عدم الخلط . لقد تحصل على نفس النتائج عندما أضيف للتربة بكتريا فلاثوبكتيريوم فى عينات ١٠٠ جم تربة أضيف لها ١٠٠ مللجم PCP لكل كيلوجرام ولو أن حدوث معدنة PCP فى هذه التربة تأكد بعد ١٠ أيام نتيجة لفعل مجتمع الميكروبات المتوطن الأصلى .

زيت البترول الخام : حقن ١٠٠ جم تربة بلقاح Candida quillenondii حفز معدل انهيار الزيت الخام والايدركربونات (Ismailov , 1985) وعلى العكس فإن إضافة مخلوط من البكتريا التى تستخدم الزيت فى الحقل فى دراسة مبكرة وجد أنها تسبب تحفيز بسيط فقط فى معدل تكسير مكونات ن – الكان ذات السلاسل الكربونية الطويلة من ٢٠ – ٢٥ ذرة كربون (Jobson et al., 1972) .

٤,٢ – د : تصليح أو تعديل عينات تربة الغابات برقائق الخشب المستعمرة ببكتريا Phanerochaete chrysosporium تحفز معدنة هذا المبيد (Entry et al., ١٩٩٦) . حقن عواميد التربة ببكتريا Burkholderia copacia تؤدى إلى اختفاء ٤,٢ – د . مرحلة التأقلم التقليدية قبل حدوث المعدنة لمبيد الحشائش هذا قد تلغى تماما إذا تم تصليح التربة بالمعلق المحتوى على الميكروبات التى تعمل على هذا المركب.

PCB's : إضافة سلالة بسيدوموناس والبيفينيل إلى عينات التربة تؤدى إلى فقد PCB . حقن بكتريا Actinobacter تنشط معدل معدنة لمركب PCB وتشجع تحطيم مركبات PCB's عالية الكلورة .

Pyrazon : بكتــريا Coccus ســالبة جرام قادرة على هدم هذا المبيد العشبى فى الوسط السائل كما تحفز هدم وتكسيره فى التربة .

٢،٤،٥ – T : إدخــال ســلالة بسيدوموناس سيباسيا التى تستخدم ٥,٤,٢ – تى فى أنابــيب الاختــبار للتــربة المحتوية على واحد جرام من ٥,٤,٢ – تى لكل كيلوجرام من التــربة تــؤدى إلى تحطيم كثير من مبيد الحشائش هذا كما يتضح من التقييم الحيوى مع النــباتات الحساسة . الاختبارات تتضمن إضافة الفطر Phanerodiaete chrysopo إلى واحد جرام من التربة المعدلة مع ٤ جم من كيزان الذرة وقد أظهرت أن ٣٣% من المبيد ٥,٤,٢ – تى تحدث له معدنة فى خلال ٣٠ يوماً .

لــندين الكلوردين : الفطر P. chrysoporium يحدث معدنة لكلا المركبين التابعين للمبــيدات الحشرية من مجموعة الايدروكربونات الكلورينية عندما يحقق الفطر المخلوط المحــتوى علــى واحــد جــرام مــن التــربة المعقمة وأربعة جرامات من كيزان الذرة . (Kenncdy et al., 1995)

دايكامــبا Dieamba : حقــن التربة بالكائنات الدقيقة التى تهدم مبيد الحشائش هذا تــؤدى إلى تحطيم المركب الكيميائى وحماية البادرات من السمية النباتية (Krueger et al., 1991) .

النيتــروفينولات : حقــن التربة المغمورة بالماء بواسطة مخلوط ميكروبى يزيد من معدل اختفاء ٣,٢ – ٤– نيتروفينول وكذلك ٤,٢ – دانيتروفينول بالمقارنة بالعينات التى لم تعامل .

الأتــرازين : معدنــة مبــيد الحشائش هذا يحدث فى عينات التربة المحقونة بسلالة بسيدوموناس أو P.chrysosporium .

كاربوفيوران : البكتريا الفعالة على هذا المبيد الحشرى فى المزرعة تعمل على هدم المركب كذلك عندما تضاف لعينات التربة (Duquenre et al., 1996) .

هــذه النتائج والمخرجات توضح أنه فى الغالب لا توجد صعوبة لتوضيح أن الإنماء الحــيوى الذاتى Bioaugmentation يعمل فى طبقات ضحلة من التربة تحت الظروف المعملــية . حدوث نفس الشيء مع أعماق التربة الملوثة فى الحقل بعيد عن الحقيقة ليس فقط بسبب العمق ومشاكل الخلط الفعال للقاح مع حجوم كبيرة من التربة ولكن أيضاً بسبب الإجهادات التى تحدث على الأنواع غير الأصلية بواسطة المتغيرات البيئية حيث لا يسهل التحطم فيها كما هو الحال فى المعمل .

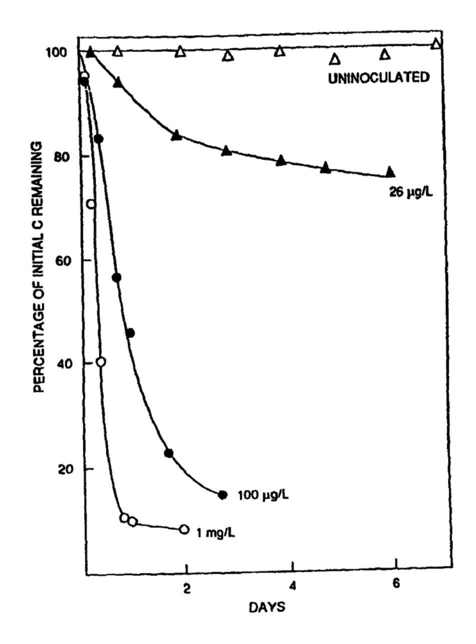
الأراضى عبارة عن بيئات ذات ثلاثة أبعاد . من نقطة التلقيح فإن البكتريا أو الفطر ســوف تتــنقل أو تهاجــر خلال المسام التى تتراوح فى الحجم من المسام الكبيرة وحتى

الصـــغيرة الميكروسكوبية . الخلايا أو الهيفات تكون غير قادرة على النفاذ من العديد من المســـام الدقيقة كما أنها لا تكون قادرة على المرور خلال النقاط الضيقة حتى بين المسام الأكبـــر . البكتريا تصبح مدمصة كذلك على سطح جسيمات التربة . من هذه الرؤية فإن الـــتجارب التـــى تتضمن كميات صغيرة من التربة (جرامات) أو سنتميترات عديدة من العمـــق فى التربة لا تصلح العمل بها كنماذج للبيئة ثلاثية الأبعاد للمصفوفة الصلبة ولكنها تعتبـــر تجـــارب ثنائية الأبعاد على أحسن تقدير . هذا ليس معناه القول بأن التلقيح سوف يفشـــل تحـــت ظروف أكثر واقعية ولكنه يفتح الباب للنقد والتعليق بأنه يجب إجراء تقييم واقعى .

لقـــد تمـــت الإشارة إلى حدوث نجاحات مع عينات مواد الطبقة الصلبة المائية التى تحـــتوى المـــاء الأرضـــى . لـــذلك فإن إضافة **Burkholderia cepacia** تحفز التمثيل الميكروبى عندما يضاف الفينول كمصدر للكربون .

لقد تمت الإشارة إلى أن التلقيح بالميكروبات أدى إلى تحطيم الكيميائيات العضوية فى المـــياه الطبيعـــية . كمثال فإن البكتريا الهادفة للايدروكربونات من مصبات الأنهار تحفز الانهـــيار الحيوى للزيت المنسكب فى البرك الملحية . على نفس المنوال فإن البيانات من الدراسات المعملية أوضحت أن البكتريا التى تهدم الزيت عندما أضيفت لماء البحر حطمت جـــزء كبيـــر مـــن الزيت الخام الذى أضيف للماء . (Miget et al., 1969) . فى كلا الاختبارين تم إضافة المغذيات غير العضوية للتربة . لقد تأكد تأثير اللقاح حتى عندما كان تركيـــز المـــركب العضوى منخفض لذلك فإن إضافة البكتريا التى تستخدم البنزوات لمياه البحيرات تنشط معدل الانهيار الحيوى للبنزوات الموجودة كتركيزات ابتدائية ٥ وحتى ٥٠ ميكروجـــرام / لتر . فى رمال الشواطىء الملوثة بالزيت من تلوث المحيط فإن اللقاح قد يحفـــز إزالـــة الزيت غير المرغوب فيه . هذا ولو أن سلالة Corynebacterium ذات نشاط قليل فى تحطيم هذا المركب فى مياه البحيرات عند معدل ٢٠ ميكروجرام / لتر ولو أنهـــا نشيطة وفعالة عند التركيزات العالية (الشكل ٩ – ١) . لقد لوحظ الانهيار الحيوى كـــذلك عـــندما أضيفت السلالة النشطة ميكوباكتريوم على PAH's إلى مخلوط من ١٨٠ ملليلتـــر مـــن ماء الخزان مع ٢٠ جم من الراسب وقد أصبحت البكتريا قادرة على إجراء المعدنة للبيرين (Hoitkamp and Cerniglia , 1989).

مـــرة أخرى فإن الإصدارات المكانية فى تزامن . العينات الصغيرة من المياه ليست مـــياه بحيـــرات أو حتـــى حجم معقول من مياه المحيطات . ولو أنه لا يوجد إعاقات أو انســـدادات طبيعـــية تعوق حركة الميكروبات فى المياه المفتوحة فإن السؤال يطرح حول مدى توفر صلة بيئية وثيقة للاختبارات على المستوى الصغير جداً والتى لا تتبع بواسطة التجارب متوسطة المستوى خاصة فى البيئة غير الدوامية .



شـكل (٩-١) : معدنة ١ ملليجرام من ٤- نيتروفينول لكل لتر فى ماء البحيرة غير المحقون و ٢٦ ميكروجرام ، ١٠٠ ميكروجرام و ١ مللجم ٤ - نيتروفينول لكل لتر فى ماء البحيرة المحقون بالبكتريا Corynebacteriu sp (Zaidi et al., 1988a).

نظـم الحمأة المنشطة لمعالجة مياه الصرف تخلط جيداً مع التطبيق الفعلى وهنا فإن العديـد مـن النواحى المكانية أقل اتصـالاً بالموضوع . هذا ولو أنه يوجد فى هذا النظام مجـتمع ميكروبى كبير مع تنوع فى التمثيل فإن مياه الصرف معروف عنها أن لها فترة أقلمة قبل إبداء الانهيار السريع للعديد من المركبات المخلقة . لذلك لا يستغرب أن إضافة

ســلالة بسيدوموناس التى تمثل ٤ – نيتروفينول فى عينات مياه المجارى تحفز معدنة هذا المركب .

يــوجد دليل يؤكد نجاح مخرجات عملية التطعيم بالحقن الميكروبى لتحطيم الملوثات فــى الحقــل . كمثال فإن إضافة نوعى Phanerochaete للحقل الذى يحتوى على تربة ملــوثة بمركب PCP الذى استخدم فى حفظ الأخشاب أدت إلى تحطيم حوالى ٩٠% من PCP فى أقل من ٧ أسابيع حتى تحت الظروف الأقل ملائمة لهذه الفطريات . هذا ولو أن معقــدات غير معرفة تكونت فى عملية التحول . فى دراسة لاحقة فى قطع تجريبية حقلية تحتوى على حفر من الأرض من بالة المادة الملوثة أظهرت أن تركيزات PCP انخفضت بعــد ٢٠ أســبوع نتيجة للحقن مع الفطر Lamar et al., 1999) phanerochaete sordida . العديــد من الاختبارات الحقلية أظهرت كذلك أن انهيار رابع كلوريد الكربون CCL4 فى الطبقة الصلبة المائية تحفز بواسطة الإنماء الذاتى مع بسيدوموناس ستوتزيرى وأن تحطــيم TCE فى الماء الأرضى تتأثر بإضافة Methylosinus tricbosporium أو Burknolderia cepacia (Duba et al.,1996). التربة الملوثة بمبيد PCP يمكن علاجها حيويا فى الموقع فى الحقل عن طريق إضافة لقاح يحتوى على مخلوط ميكروبى . فــى الحالة الأخيرة تم إزالة الملوث من التربة بعملية الغسيل ومركب PCP فى محلول الغســيل يهــدم بواســطة الكائــنات الدقــيقة المضافة فى المفاعل الحيوى فوق الأرض (Compeau et al., 1991) . النجاح الأخير ليس بسبب حقن الميكروبات فى التربة فى نفس الموقع ولكنه حدث بسبب الطعام المهندس .

الفشل Failures

حالات النجاح عززت التفاؤل لدى بعض الباحثين . كل ما هو مطلوب عمل مزرعة غنــية وعزل البكتريا أو الفطر القادر على استخدام المركب الكيميائى غير المرغوب فيه كمصــدر للكــربون أو تمثــيله تصادفيا وكذلك تنمية الكائن فى المزرعة حتى يكون كتلة حيوية من الخلايا أكثر ما يمكن ثم إضافة هذا الكائن إلى البيئة الطبيعية التى تحتوى على المــادة المطلــوب هــدمها . إطلاق العنان لهذا التفاؤل كان قبل الأوان وفى الحال أصبح واضــحا حــيث تــم جمــع الأدلة التى أكدت أن بعض اللقاحات فشلت فى إجراء وعمل التحولات فى العينات البيئية التى أثرت عليها فى المعمل .

فشــل الإنماء الحيوى الذاتى تأكد فى التقييم المصمم جيداً فى مجال المعالجة الحيوية للــزيت . فى هذه الحالة تم إضافة مخلوط الكائنات الدقيقة إلى القطع التجريبية العشوائية علــى الشاطىء الرملى الملوث بقليل من زيت البترول الخام ولكن اللقاح فشل فى تحقيق تأثيــر كبيــر (Venasa et al., 1996) . التطعيم بمخلوط الكائنات الدقيقة لم يحقق فقد

معــنوى مؤكد إحصائيا للايدروكربونات فى الحقل فى التربة الملوثة (Walter et al., ١٩٩٧).

فــى العديد من الاختبارات المعملية على عينات من التربة ومياه البحيرات والبحار ومياه المجارى وجد أن الإنماء الحيوى الذاتى ليس ضروريا . المواد التى اختبرت شملت الــزيت الخــام وزيــوت الوقــود والديــزل والكـــروميوم ومركبات فردية مثل التولوين والفينانثــرين ، ٤,٢ – دايكلوروفيــنول ، ٤ – نيتروفينول ، ميتولاكلور . العينات البيئية والكائــنات التــى استخدمت مدونة فى الجدول (٩ – ١) . بالإضافة إلى ذلك لوحظ أن الإنماء الحيوى الذاتى المتكرر على فترات لعينات الطبقة الصلبة المائية بواسطة ميكروب B.cepacia لتمثيل مركب TCE لم يؤدى إلى استقرار وتنمية البكتريا (Munakata – Marr et al., 1997) .

جدول (٩–١) : دراسات معملية حيث لم يؤدى الحقن إلى التنشيط أو تسبب الانهيار الحيوى

Test substance	Environmental sample	Microorganism	Reference
Fuel oil	Soil	Hydrocarbon degraders	Lehtomaki and Niemala (1975)
Diesel oil	Soil	Commercial preparation	Moller et al. (1975)
Cr (VI)	Soil	Pseudomonas maltophila	Cifuentes et al. (1995)
Toluene	Soil	Coryuebacterium vzmabilis	Fuller et al. (1996)
2,4- Dichlorophenol	Soil	Pseudomonas sp.	Goldstein et al. (1985)
Metolachlor	Soil	Streptomyes sp.	Liu et al. (1990)
Diesel oil	Subsoil	Mixed culture	Margesin and Schinner (1997)
Phenanthrene	Soil slurry	Pseudomonas sp.	Weir et al. (1995)
Crude oil	Sea water	Mixed culture	Tagger et al. (1983)
Benzoate	Lake water	Bacterium	Subba – Ra et al. (1982)
4- Nitrophenol	Lake water	Pseudomonas sp.	Goldstein et al. (1985)
2,4- Dichlorophenol	Sewage	Pseudomonas sp.	Goldstein et al. (1985)

تفسيرات عن أسباب الفشل Explanations for failures

لم تثير هذه النتائج السالبة أية استغراب أو دهشة لدى رجالات الزراعة أو الايكوجي. إن امتلاك واحد من الخصائص أو المميزات الزراعية أو الايكولوجية النافعة ليست كافية لضمان النجاح . بدون تساؤل فإن الكائن الذى له مادة وسيطة متاحة خاصة له يكون له ميزة خاصة ولو أن هذه الميزة قد لا تكون كافية لتعويض العديد من الخصائص الأخرى الضرورية للبقاء ولا يقل التضاعف فى النظام الطبيعى . امتلاك الإنزيمات المطلوبة لتمثيل المركب الجديد فى الأمور الضرورية التى تساهم فى جعل الكائن قادراً على إجراء التحول فى البيئة الطبيعية ولكنها غير كافية لكى ينجح الكائن . مجاميع الكائنات الدقيقة تتعرض للعديد من الاجهادات اللا حيوية والحيوية وهذه يجب التغلب عليها وجعل الكائن الحى قادراً على التعبير عن خصائصه النافعة . لقد تأكد حدوث نظير بسيط فى الزراعة : قيام مربى النباتات فى البحث عن محصول جديد يحتوى على الخصائص المطلوبة وتظهر نمو قوى ومتميز فى الصوبة الزراعية . قد يفكر المبتدىء أن النبات سوف ينجح لأن فيه الخصائص المفيدة ولكن الباحث أو العالم الزراعى وأى فلاح مستنير على علم ودراية بمشاكل خصوبة وتركيب التربة والممرضات النباتية والحشائش والحشرات التى يجب مكافحتها لجعل أنواع الكائنات الحية المقدمة ناجحة . على نفس المنوال فإن الكائن الدقيق الذى يحتوى على الصفات النافعة للانهيار الحيوى يجب أن يكون قادرا على التغلب على الاجهادات الحيوية واللا حيوية فى البيئة الذى أدخل فيها .

أسباب الفشل المتتابع للتطعيم فى الطبيعة عديدة حتى مع الأنواع المختارة بسبب مقدرتها على النمو السريع على معدنة الملوثات الموجودة فى الموقع . أسباب الفشل هذه فى الغالب تعكس تحديات إيكولوجية على الكائن المستخدم . هذه التحديات ذات أنواع متعددة وتكون قادرة على استعمار بيئة خاصة والنوع المضاف يجب أن يكون قادراً على التوافق مع بعضها البعض يكون واضحاً على الفور لعلماء المعامل وغير واضح للبعض الأخر . فيما يلى نستعرض بعض التحديات وأسباب الفشل .

المواد المغذية المحددة Limiting nutrients

مجموع الكائنات الدقيقة المضاف يكون متاحاً له غذاء معين وهو المركب العضوى المطلوب هدمه ولكنها يجب أن تحصل على النتروجين والفوسفور والأكسجين والمغذيات غير العضوية الأخرى ومن الممكن عوامل النمو من البيئة التى أدخل إليها . إمداد هذه المغذيات فى معظم الحالات أقل من الطلب أو الحاجة خاصة عندما يكون التلوث العضوى شديداً ومن ثم فإن أعضاء المجتمع الميكروبى تتنافس على المغذيات غير العضوية المحدودة . الأنواع التى تنمو ببطء لا تكون فعالة كمنافس كما فى جيرانها سريعة النمو وفى الحالات حيث يكون المركب الكيميائى محل الاهتمام موجود بتركيز أقل من قيمة Ks

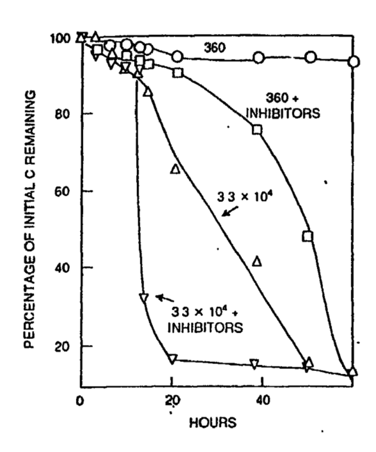
وعـندما يكون الكاس المضاف ينمو ببطء . من الواضح أن إضافة النتروجين والفوسفور والـتهوية للتزويد بالأكسجين أو غيره من العناصر سوف تخفض أو تزيل إجهاد التنافس علـى هـذه المتطلبات . التنافس على المغذيات غير العضوية قد يفسر لماذا يحطم اللقاح الكيميائـيات المخلقـة فـي العينات البيئية المعقمة غير المتطابقة ولكن في العينات غير المعقمـة لمـا لوحظ في الدراسات على أنواع ستربتومايسيس التي أدخلت في التربة لهدم الميـتولاكلور (Liu et al.,1990) والبسـيدوموناس التي أضيفت لتحقيق معدنة ٤,٢ – دايكلوروفينول والفلافوبكتريوم يضاف في التربة لهدم المبيد ٤ – (٤,٢ – DB) . هذه البكتريا تهدم الكيميائيات في التربة المعقمة .

جـزء من التنافس على المغذيات غير العضوية في حالة الإمداد غير الكافي قد يمثل مشـكلة بسـبب التركيز المنخفض من هذه المواد . من المحتمل أن يقوم البعض بوصف معدل النمو لكل كائن كفعل أو وظيفة لتركيز المادة المغذية غير العضوية لكل مغذى على حـدة كمـا وصـف قبلا مع حركيات Monod مع المغذيات العضوية . عند المستويات العالـية مـن المغـذى غيـر العضوى فإن معدل النمو يكون مستقلاً عن تركيزه . عند المسـتويات المنخفضة فإن معدل النمو يعتمد بشكل مباشر على تركيزه ويكون بطيئاً مع التركيـز المـنخفض . قـد يوجد حد حرج تحته لا يحدث النمو . لذلك فإن السلالة التي تستخدم للحقن قد تعمل ببطء إذا كانت قيمة Ks لمغذى معين أعلى من المستوى السائد في البيئة محل الاهتمام ولا يعمل على الإطلاق إذا كان التركيز السائد تحت الحد الحرج . من الواضـح أن مستوى المغذى سوف ينخفض تبعاً للتنافس مع الأنواع الأخرى . تبادليا فإن تأثير التركيز المنخفض من المغذى بالقرب أو تحت Ks فإن السلالة المحقونة ستنمو ببطء وقـد لا تتضاعف البكتريا بسرعة كافية لإحلال الخلايا التي تستهلك بواسطة المفترسات . التركيـزات المنخفضة من الفوسفور والنتروجين ومن المحتمل مع العناصر الأخرى وقد تكون في هذا السياق سبب فشل اللقاح في البيئات الطبيعية .

الخفض بواسطة المفترسات والطفيليات

الأراضـي والمـياه الطبيعـية ومـياه المجارى والرواسب تحتوى على المفترسات والطفيلـيات التي تخفض ليس فقط البكتريا المتوطنة الأصلية ولكنها تخفض كذلك الأنواع المضـافة . مـن ضـمن المفترسات السائدة على وجه الخصوص البروتوزوا التي توجد بوفـرة فـى هذه البيئات . أنواع Bdellovibrio والبكتريوفاج والميوكسوبكتريا وأعفان الفطـريات اللـزجة والأنواع التي تنتج إنزيمات التحلل توجد في أعداد مهولة ولو أنه لا يوجد سوى دليل ضعيف وقليل عن دورها في خفض مجاميع معينة أو تسيطر على أنشطة المجـتمعات البكتيرية في هذه البيئات . البروتوزوا تتغذى على العديد من أجناس البكتريا ولـو أن قـيامها بالرعـى يتطلب كثافة خلايا بكتيريةأكبر من ١٠^٦ لكل ملليلتر أو جرام (Alexander , 1981) وهـذه الكـثافات شـائعة في الطبيعة . إذا كانت أنواع البكتريا

تتضاعف بسرعة فإن الخلايا تفقد مع رعى البروتوزوا خاصة إذا لم يكن الرعى كافياً وقد يحدث أحلال كخلايا جديدة تتكون . هذا إذا كانت البكتريا تتضاعف ببطء كما فى حالة مع الأنـواع التـى تضاف لهدم المركب الكيميائى عند تركيزات قريبة أو تحت قيمة Ks فإن الخلايا التى تزال من جراء رعى البروتوزوا لن يحدث لها إحلال . لذلك فإن هذه الأنواع تنخفـض أو تزال حتى لو تمت صيانة المجتمع الكلى للبكتريا (Mallory et al., 1983)



شـكل (٩-٢) : تأثير سيكلوهكسان والنيستاتين وهما مثبطان لأوليات النواة على المعدنة بواسطة بسيدوموناس سيباسيا مع ١ ملليجرام ٤ – نيتروفينول لكل لتر من مياه البحيرة . لقد أضيف اللقاح لإعطاء ٣٦٠ أو ٣,٣ × ١٠⁴ خلايا لكل ملليلتر (Ramadran et al., 1990).

الدلـيل المباشر بأن البروتوزوا تؤثر على مقدرة اللقاح على إجراء الانهيار الحيوى تأتـى من دراسات الانهيار الحيوى لمركب ٤ – نيتروفينول بواسطة البكتريا التى تستخدم

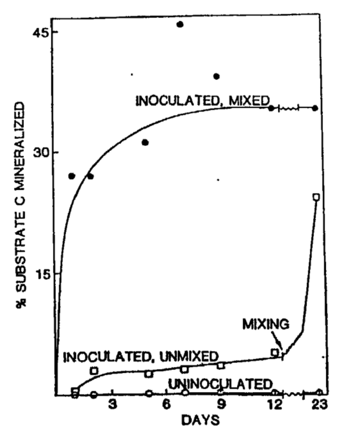
النيتـروفينول . بكتـريا Corynebacterium ذات هذه الكفاءة فى المزرعة تقوم بمعدنة قلـيل من مركب الموجود بتركيزات واطية فى مياه البحيرة وينخفض مجموعها ولو أن البكتريا تنمو والمركب الذى حدثت له معدنة يحدث له إصلاح بواسطة سيكلوهكسيميد وهو مثـبط للبروتوزوا وغيرها من أولية النواة Eucaryotes وليس على البكتريا (Zaidi et al., 1989) . الدراسة التى استخدمت مستويات قليلة ولكنها مقبولة بيئياً من الحقن باللقاح بالبكتـريا الأخـرى التى تهدم ٤ – نيتروفينول أظهرت أن الكائن يفشل فى إحداث معدنة ملحـوظة لمـركب النيتـرو إلا إذا حدث خفض للبروتوزوا بواسطة مثبطات أولية النواة (الشـكل ٩–٢) . اللقاح الكبير يؤثر على المعدنة ولكن مجموع الكائنات المقدر أظهر أن بعـض الباقـين الأحياء بعد تغذية البروتوزوا على الخلايا فى اللقاح الكبير . هذه الأحياء تتضـاعف حينـئذ وتقـوم بتمثيل ٤ – نيتروفينول عندما يحدث خفض فى الرعى الجائر بواسـطة البـروتوزوا . هذا ولو أن البروتوزوا تحفز كذلك النشاط بواسطة اللقاح الكبير (Ramadan et al., 1990) . هذا ولو أن البروتوزوا تمثل طارد كبير للمعالجة الناجحة بواسطة إدخال البكتريا فى البيئات الطبيعية التى تحتوى على مجتمعات بروتوزوا نشطة . البروتوزوا نشطة كذلك فى خفض تطور البكتريا التى أدخلت فى التربة (Acea et al., 1988) . لذلك فإنها تملك دور مشابه فى التربة كما فى مياه البحيرة فى تحديد مخرجات اللقاح التى تؤثر على الانهيار الحيوى .

عدم مقدرة البكتريا على الحركة بشكل واضح خلال التربة

موجـودات النجاحات والفشل نتيجة لحقن التربة باللقاح يبدو أنها شاذة . هذا ولو أنه فـى الدراسـات التـى فيها تمكنت البكتريا أو الفطريات التى أدخلت فى تحقيق الانهيار الحـيوى وكان نظام الاختبار يحتوى على ١ – ٢٥٠ جم من التربة فقط فى أنابيب الطرد المركـزى وأنابيب الاختبار والأطباق البترية وأحياناً الأصص أو التربة بعمق ١٠ سم أو خلـط عينة التربة بالبكتريا المضافة . هذه الخطوات قد تؤدى إلى نفاذ أو اختراق أو خلط البكتريا مع التربة للدرجة التى تجعل الكائنات الدقيقة تستخدم الكثير من موادها الوسيطة . هـذا ولو أنه فى التربة التى لا يوجد فيها القنوات تكون الحركة محدودة جداً كما تأكد من دراسـة أظهـرت أن سـلالة بسيدوموناس التى تقوم بتمثيل الفينانثرين قادرة على تحويل المـركب الموجـود فقـط القريب من سطح التربة . على نفس المنوال فإنه عندما تكون البكتـريا قـادرة علـى الـنمو علـى ٤,٢ – دايكلوروفينول أو غيرها القادرة على ٤ – نيتـروفينول تضـاف إلى سطح التربة المعقمة (الذى لا يوجد فيها تنافس أو افتراس أو تطفـل) فـإن البكتريا تقوم بمعدنة القليل من هذين الفينولين ولو أنها تكون نشطة إذا تم خلطهـا مع التربة المعقمة (الشكل ٩–٣) . الموجودات الأخيرة يحتمل أن تكون نتجت من نقص الحركة للكائنات الدقيقة خلال مادة التربة لهدم المركب الكيميائى على بعد مسافة مـن نقطـة الحقن . يفترض أن المركب الكيميائى الذى يوجد قريباً جداً من موقع الحقن

البكتيـــرى هـــو الذى يتحطم فقط كما يحدث فى أعماق التربة الضحلة أو كما يحدث عند الخلط الجيد للبكتريا مع التربة . خلط التربة بعد الحقن قد يحفز الانهيار الحيوى كما لوحظ مـــع عينات التربة المحتوية على الكاربوفيوران والتى تم حقنها ولكن هذا الخلط إذا أجرى فـــى الحقـــل لا يكون كافيا لتوزيع الكائنات الدقيقة فى نسبة عالية من المواقع الدقيقة التى تخللها الملوث كما أنها غير ذات جدوى اقتصادية للمادة تحت سطح التربة.

هذه النتائج لا تثير الدهشة من رؤية العديد من الملاحظات فى المعمل والحقل حيث أن البكتـــريا لا تتحـــرك جيداً خلال التربة . لن يكن كافياً للخلايا الفردية بالحركة خلال المسام الكبيرة والقنوات أو الفتحات التى سبق عملها بواسطة الجذور أو الشعيرات الجذرية أو ديـــدان الأرض أو غيـــرها من حيوانات الأرض لأن الكثير من المركب الكيميائى فى التربة . البكتريا المحقونة يجب أن تتوزع بالقرب من جميع المواقع فى الحال بالقرب من المـــركب الكيميائى . عدم قدرة البكتريا حتى فى الأراضى المعقمة مع عدم وجود منافسة أو افتـــراس لهدم المركب الكيميائى يجب أن يكون على مسافة قصيرة من نقطة إضافتها وهـــذا مع فرضية أن ذلك يحدث من نقص حركة الخلايا حلال المسام . نقص الحركة ما هو إلا تتابع :



شـــكل (٩-٣) : معدنة ٥ ميكروجرام ٤- نيتروفينول لكل جرام فى التربة المعقمة التى لم تتلقى لقـــاح أو التـــى حقنت عند السطح بالبسيدوموناس التى تستخدم ٤ – نيتروفينول سواء تم الخلط أم لا . الأسهم توضح عندما تم رج لتربة غير المخلوط بعنف .

أ – الترشيح الطبيعى الذى فيه يحدث انسداد ميكانيكى للخلايا بواسطة المواد الصلبة ومن ثم تصبح غير قابلة على النفاذ والحركة خلال المسام الصغيرة .

ب– ادمصـــاص الخلايا بواسطة جسيمات التربة . إذا تم عمل التربة فى عجينة أو روبة مع أو إذا كانت هناك جدوى لخلط التربة باللقاح فى الحقل فإنه قد يمكن التغلب على الفشل فى تحقيق المعالجة الحيوية بسبب فقد الحركة للقاح المناسب .

لقد تأكدت الحركة المحدودة خلال التربة فى الحقل أو المعمل بشكل متكرر . كمثال فإنــه قد تأكد حدوث بعض الحركة للبكتريا التى تمثل النفثالين والفينانثرين فى المواقع فى الحقـل . (Madsen et al., 1998) . هـذا ولـو أن هناك ميل لقبول أن كثير من هذه الحركة تنتج من مرور الخلايا خلال المسام الكبيرة والقنوات التى تحدثها ديدان الأرض أو اللافقاريات الأخرى والشقوق الموجودة فى الأرض . لقد تم تعضيد هذه الرؤية من النتائج التى أظهرت أن جميع الخلايا تقريباً للقاح الخاص بسلالة بسيدوموناس فلوريسنيز وجدت فـى القنوات المناسبة عما هو الحال مع مكون التربة . من الناحية التقليدية وجد أن القليل مـن البكتـريا المسـتخدمة علـى السـطح تـتخلل لمـا بعد الخمسة سنتيمترات الأولى (Edrmonds , 1976) وأن معظـم كولـيفورم البراز حتى عندما استخدمت فى صورة سائل مشتق من بركة الصرف الصحى المتدفق لم تمر فيما وراء الثمانية سنتيمترات . هذا ولـو أن درجـة الحركة يحتمل أن تكون أكبر فى الأراضى الرملية بسبب احتوائها على المسـام الكبيـرة كما أن انتقال البكتريا مع الماء محدود جداً فى الأراضى غير الرملية . كمـثال فإن حركة بسيدوموناس بيوتيا وبرادى ريزوبيوم جابونيكم خلال الأرض لم تزيد عـن ٣ سم ولو أن نشاط دودة الأرض أو وجود الجذور النامية تزيد من النقل الرأسى إلا أن البكتريا تستمر فى عدم التحرك بعيداً . مع الكميات الكبيرة من الماء ومع الوقت الكافى تحدث حركة جيدة خلال الرمل ولكن كمية الوقت المطلوب وحقيقة أن الأراضى لا يوجد فـيها مسـام كبيرة كما فى الرمل تجعل من الحركة المكثفة أمراً لا يحدث بشكل عالى . بسـبب أن درجـة الحـركة لا تخـتلف فيما بين أنواع البكتريا وفيما بين جراثيم بعض الفطـريات ومـن الممكن أن نجد أنواع حساسة للنقل مع الماء وهى تكون أكثر ملائمة لتلقيح التربة . وعلى الجميع أن يعلم ويأخذ فى اعتباره أن انتشار الخلايا خلال التربة لهدم الكيميائيات لما هو أكثر من سنتيمترات قليلة من نقطة الحقن تمثل العقبة الكبرى فى طريق النجاح .

لـيس من الواضح ما إذا كانت البكتريا والتى تحقن فى الماء الأرضى سوف تنتشر بشـكل كافى أو سوف تتحرك مع تيار الملوث لحد ما بحيث تستطيع تحطيم الملوثات فى الطـبقة السـائلة الصلبة . أظهرت دراسة حديثة أن معظم خلايا سلالة بسيدوموناس التى تهـدم مـركب TCE أصبحت مرتبطة بسنتيمترات قليلة من مكان إدخالها ولكن السلالة ناقصـة الادمصـاص مـن نفس النوع تحركت بسهولة (Malusis et al., 1997) . لقد

تحصـــل علــــى دليل تأكيدى آخر تحصل عليه مع البراز القولونى وفى بعض الأحيان مع بكتــريا أخـــرى حـــيث اتضح أن البكتريا لا تتحرك بعيداً عن حقول الصرف ولكن النقل الـــناجح لأكثر من ١٠ متر ممكناً . على العكس فإن النشر لمسافات بعيدة للبكتريا يحدث خـــلال الصـــخور المتشققة على الأقل لعمق ٣٠ لتر وقد يحدث نقل لمسافات بعيدة كذلك خـــلال بعـــض الشـــقوق تحت الأرض والتصدعات بسبب أن الانهيار الحيوى فى المياه الأرضـــية تتطلب انتشار مكثف للكائنات المضافة عند نقط محددة من الحقن تحت الأرض فإنه ليس واضحاً ما إذا كانت هذه الاقترابات ذات جدوى .

استخدام مصادر كربون أخرى

لقـــد تم عزل الكائن بسبب مقدرته على تمثيل المركب الكيميائى غير المرغوب فيه ووجـــد قـــادراً علـــى النمو على عدد من الوسائط العضوية الأخرى بعضاً منها قد يكون موجـــوداً فـــى البيئة محل الاهتمام . بعد إضافة لهذه البيئة فإن الكائن يتضاعف باستخدام واحد أو أكثر من مصادر الكربون الأخرى تاركة المركب غير المرغوب فيه بدون تمثيل . (Goldstein et al., 1985)

الحاجة إلى مصدر الكربون لتعضيد النمو

الأنـــواع التى تعمل على الوسيط العضوى بواسطة التمثيل التصادفى يجب أن يكون لهـــا مصدر كربون للنمو . ليس مستحباً بأن الموقع ذات الاهتمام يكون فيه مدد كافى من مصـــدر الكربون هذا لتعضيد الخلايا المتقدمة بسبب أنها إذا وجدت فإن الأنواع المتوطنة تمـــيل لاستخدام المصدر بسهولة عن الكائن المقدم . لذلك فإنه بدون إضافات هذا المغذى العضـــوى فـــإن اللقـــاح لن يقوم بالتحول المطلوب . هذا السبب الممكن للفشل اتضح من الدراسات على سلالة أكتينوباكتر التى تقوم بالتمثيل التصادفى لعدد من مركبات PCB's أن حقـــن التربة بهذه البكتريا لا تحفز معدنة PCB إلا إذا تم تعديل التربة مع البيفينيل أو المشـــتق غير الكلورينى لمركبات PCB's التى تعضد تضاعف البكتريا . فى هذه الحالة فـــإن الاكتينوباكتـــر تجرى الخطوة الأولى فى المعدنة . والمجموع المتوطن يحول نواتج التمثيل التصادفى لمركب PCP إلى ثانى أكسيد الكربون (Brunner et al., 1985). هذا ولو أن بعض استراتيجيات الانهيار الحيوى تبنى على إضافات نمو الوسائط لتعضيد أنواع التمثيل التصادفى .

تركيز الوسيط العضوى المنخفض جداً لتعضيد التضاعف

مـــع العديد من المشاكل العملية فإن الكثافة الابتدائية لمجموع الكائنات التى أضيفت لأغـــراض الانهـــيار الحـــيوى تكون صغيرة بسبب أن حجم المادة التى تكون خالية من المـــركب تكـــون كبـــيرة . لـــذلك فإنـــه للتأثير على الفقد الكبير للمادة يكون على الكائن التضـــاعف . لذلك فإنه بسبب أن الكائنات الدقيقة سوف لا تنمو على الجزئيات العضوية

تحـت التركيـز الحرج والميزة الاختيارية للنوع المقدم التى تتمثل فى مقدرته على النمو علـى الجـزىء غير المرغوب فإنه لا يستطيع هدم الوسيط بدرجة كبيرة إذا فقدت ميزته الاختـيارية . لقـد وجـد الدلـيل عن هذه المشكلة فى التقارير عن البكتريا التى تستخدم البنـزوات والتـى فشلت فى معدنة ٣٤ ، ٣٥٠ نانوجرام من البنزوات لكل لتر ولو أنها تحطـم البنـزوات عـند مستويات عالية بعد الحقن فى ماء البحيرة . من الممكن أن عدم المقـدرة علـى العمل مع تركيزات منخفضة من الوسيط قد لا تكون من تتابع التركيزات تحـت الحد الحرج للنمو ولكنها تعكس عدم المقدرة فى الكائن المحقون للنمو بدرجة كافية وبسـرعة مـع التركيـز المـنخفض من الوسيط كى يحدث إحلال للخلايا التى استهلكت بواسطة رعى البروتوزوا .

درجة الحرارة

مـن الشـائع عزل البكتريا باستخدام المزارع المغذاة المحصنة على ٢٥ – ٣٧°م . بعض درجات الحرارة تعتبر من خصائص بعض البيئات الطبيعية وتلك من صنع الإنسان ولكـن درجات الحرارة فى معظم الأحوال تكون منخفضة بشكل كبير . العديد من الأنواع التى تتضاعف جيداً على درجات حرارة المعمل الشائعة لا تتضاعف عند درجات الحرارة المنخفضـة . هذا ولو أن الإنماء قد ينفذ ويستقر والكائنات المعزولة على درجات حرارة مشابهة لتلك السائدة عند المواقع ذات الاهتمام .

درجة الحموضة

مـن الشـائع كـذلك صيانة المزارع المغذاة بالقرب من التعادل وأنه لعزل الكائنات الدقيقة التى تنمو جيداً أو تلك التى تتضاعف فقط عند درجات حموضة قريبة من ٧ . هذا ولـو أن مـياه المحـيطات والعديـد من الجزر ذات قيم حموضة عالية بينما العديد من الأراضـى ذات قيم منخفضة . لذلك فإن الكائن قد يفشل فى تحطيم المركب العضوى فى الطبـيعة ببساطة بسبب أن مدى درجة pH للنمو لا تتضمن درجة الحموضة عند الموقع محـل الاهتمام . التغلب على أو منع هذا الفشل بسيط : الأغناء يجب أن يصان على قيم درجـات حموضـة مشـابهة لـتلك التى توجد عل الموقع محل الاهتمام وتكون العزلة الميكروبية قادرة على التطور عند هذه القيم (Zaidi et al., 1988b).

الملوحة Salinity

بعـض المـياه والأراضى فيها مستويات معتدلة أو عالية من الأملاح . المحيطات ومصـبات الأنهـار أكثر ملوحة عما هو الحال بالقرب من مياه الجزر وبعض الأراضى كذلك تكون ذات قيم عالية من الأملاح . كما هو الحال مع الحرارة ودرجة الحموضة فإن سلالة اللقاح يجب أن تكون قادرة على التضاعف عند المستويات السائدة من الأملاح وعدم مقـدرتها على هذا العمل سوف يؤدى إلى فشل الكائن فى تأدية وظيفته . على العكس فإن

الكـائن المعـزول من موطن يغنى بالأملاح قد لا يقوم بهدم المركب الكيميائى فى المياه العذبـة وكمـثال ما وجده Atlas and Busdosh (1976) من أن البكتريا التى تستخدم الايدروكـربونات والمعزولة من مصبات الأنهار تحفز انهيار الزيت المنسكب فى البرك المالحة وليس فى برك المياه العذبة .

التوكسينات Toxins

المثـبطات الطبيعـية التـى تؤثـر على البكتريا توجد فى بعض المياه غير الملوثة والأراضى النظيفة ولو أن تركيباتها غير معروفة لحد كبير فإن هذه التوكسينات تمنع نمو وقـد تؤثر على بقاء الأنواع التى تم إدخالها فى البيئة التى لا توجد فيها أصلاً . الأراضـى والمـياه السـطحية والأرضية الملوثة فى العادة تحتوى على العديد من المثبطات الضارة للكائـنات الدقيقة . لكى يؤدى الكائن وظيفته فى الموقع الذى يوجد فيه مثبطات طبيعية أو مخلقة بمستويات ضارة يجب أن يكون مقاوماً للتوكسينات .

الـتغلب على بعض من هذه الصعوبات والتحديات من السهولة بمكان . للتغلب على بعـض الصعوبات الأخرى من الأمور الصعبة وفى بعض الأحيان يكون مستحيلاً . يمكن عـزل البكتـريا والفطريات التى تتوائم مع العديد من هذه الإجهادات أو أن الموقع الذى يحـتوى على كيميائيات غير مرغوبة يمكن أن يحور بواسطة التهوية أو الخلط أو إضافة المـواد المغذيـة ... الـخ . يمكن تحقيق نجاحات متكررة فى حال معرفة كنه ومقومات التحديات مما يمكن من النصح بوسائل التغلب عليها أو تحجيم أهميتها .

الكائنات الدقيقة المهندسة وراثيا Genitically engineered

البيولوجيا الجزيئية تقدم طرق ووسائل مفيدة جدا لتحوير التركيب أو التكوين الوراثى للكائـنات الدقـيقة ومن ثم تسمح بتكوين كائنات جديدة قادرة على إجراء تتابعات التمثيل الهدمى والتى لا يمكن إجراؤها بواسطة الكائنات الموجودة أو تحت الظروف غير المناسبة للكائـنات الموجـودة . هـذه التحورات الوراثية التى تقدم اقتراب مفيد جداً للتأثير على المعالجة الحيوية للمركبات والتى لا تتحطم بسرعة بواسطة الميكروبات أو تحت الظروف التـى يكون فيها التحولات الميكروبية منخفضة جداً من الناحية العملية . الصعوبات التى تؤثر على الكائنات المقدمة بالتأكيد هى نفسها التى تستخدم مع الكائنات الموجودة ومن ثم فـإن الكائـنات المهندسة وراثيا المحقونة يجب أن تكون قادرة على التواكب مع الضغوط الايكولوجـية والبيئية التى تستخدم مع أى من الأنواع غير المتوطنة ، هذا ولو أن الكائن الدقيق الناتج من الهندسة الوراثية سيظل ذات أهمية ودور متميز بسبب الخصائص الجديدة التى أصبح يملكها .

فى المستقبل سوف يمكن حل العديد من المشاكل باستخدام الكائنات الدقيقة المهندسة وراثيا :

أ – خلق كائنات دقيقة قادرة على النمو ومعدنة والتى كان يحدث لها تمثيل تصادفى فقط . الوسائط التى تتحول حصريا بواسطة التمثيل التصادفى تنهار حيويا ببطء ومـــن ثـــم تظل ثابتة وتنتج حركيات فى الغالب سامة وتدوم طويلاً أو كليهما . لـــذلك فإن الدمج فى كائن واحد للجينات التى تشفر الإنزيمات التى تقوم بالتمثيي المقـــارن للمـــركب محل الاهتمام ومعدنة المركب الناتج من التمثيل مع الجينات التـــى تشـــفر الإنزيمات التى تسمح للكائن والنمو ومعدنة ناتج أو نواتج التمثيل المقـــارن حـــيث أن الكـــائن المهندس وراثيا يستخدم المركب الأصلى كمصدر للكربون ويستحضر معدنته . الكائن الجديد يكون له تتابعين للتمثيل الهدمى التى يكمـــل أحـــدها الآخر وهذا التتابع الهدمى سوف يؤثر على التحول الذى لم يكن ممكـــناً . هـــذه الاقتـــرابات ستؤدى إلى حدوث انهيار حيوى لا يسفر عن إنتاج مـــركبات ثابتة أو لا يؤدى إلى تكوين مركب يثبط البكتريا التى تحطم المركب المستهدف .

ب– خلـــق مسارات جديدة للتمثيل الهدمى للتأثير على التحولات التى لا توجد حالياً بشـــكل فعـــال أو لا تحدث بسرعة مثل ما يحدث مع تغيير مدى المواد الوسيطة التى تستخدم بواسطة كائن دقيق خاص .

ج – زيـــادة كمية أو نشاط إنزيمات خاصة فى الكائن الدقيق . هذه الزيادة قد تكون مفـــيدة فى تحفيز معدل الانهيار الذى يحدث بواسطة الكائن الدقيق الذى أضيف عـــن عمد للموقع الملوث أو فى التزويد ببكتريا عالية النشاط كى تستخدم كخلايا غير متحركة أو لتجهيز الإنزيمات غير المتحركة .

د – خلـــق كائنات دقيقة لا تستطيع هدم الملوثات المستهدفة فقط ولكن تستطيع كذلك مقاومـــة المثـــبطات عـــند الموقع والتى تمنع الانهيار بواسطة الكائنات الدقيقة المتوطنة . العديد من المواقع الصناعية تحتوى على تركيزات عالية من المعادن الثقيلة والمركبات العضوية المخلقة أو مواد أخرى تخفض من التطور الميكروبى أو قد يكون تركيز المركب المستهدف نفسه عالياً جداً حتى يسمح بنشاط البكتريا أو الفطريات الموجودة .

هـــ– خلق كائنات دقيقة قادرة على العمل على سلسلة عريضة من المركبات الملوثة.

و – تطوير سلالات تلتصق أو تدمص بشكل قليل على الأسطح الصلبة الموجودة فى الأراضـــى أو الطـــبقة الصـــلبة المائية مما يجعلها أكثر مقدرة على الانتقال إلى مواقع بعيدة بمسافة عن نقطة الحقن .

معظـــم التقديـــرات الوراثـــية أو المحددات الوراثية للبكتريا توجد على الكروموسوم الفـــردى الدائـــرى . بالإضافة إلى ذلك فإن العديد من أنواع البكتريا تملك عناصر وراثية

صـــغيرة جدا تعرف بالبلازميدات التى تحمل بعض من المحددات الوراثية للكائنات الحية ولا تعتبر البلازميدات محددة لبقاء الخلية ولكنها ذات تتابعات مؤثرة فى العديد من تتابعات التمثيل الهدمى . الإنزيمات التى تساعد الانهيار في مركب معين قد تشفر بواسطة الجينات الكروموســومية أو بواسـطة الجيـنات علـــى البلازمـــيد أو جـــزئيا بواســـطة الجينات الكروموسومية وجزئيا بواسطة جينات البلازميد .

البكتــريا قــد تتــبادل المادة الوراثية بثلاثة طرق : الاستنساخ Transduction أو الـتحول Transformation أو الاقتران Conjugation . التبادل الجينى فى الاستنساخ يعال بواسطة البكتريوفاج بينما التحول يوقف انفراد الحمض النووى DNA بواسطة تحلل نـــوع بكتيرى وامتصاص بواسطة الأخر . فى الاقتران فإن الحمص النووى DNA ينتقل مـــن خلـــية إلـــى خلـــية أخرى خلال أنبوبة الاقتران التى تربط الخليتين . إنشاء أو خلق سلالات بكتيرية بواسطة التحول أو الاستنساخ أو الاقتران يطلق عليه الهندسة الوراثية فى الـــداخل In vivo وهـــى تعنى إعادة ترتيب وراثى فى الكائنات الحية . على العكس فإن الهندســـة الوارثـــية فى الخارج In vitro قد تتضمن فصل الحامض النووى DNA من الخلية عن طريق معاملتها بانزيم خاص مقيد هو الاندونيوكليزلكسر جزىء DNA وإعادة ربـــط أجـــزاء الحمـــض DNA بإنـــزيم DNA Ligase لإعطاء تتابع جديد من قواعد النيوكلوتـــيدات وإعادة إدخال هذا الجرىء الهجين فى خلية بكتيرية مناسبة حيث تتضاعف فـــيها وتعبـــر عـــن نفسها . اندماج البروتوبلاست والانتقال التى تعول مناوره الجين قد تســـتخدم كذلك لتكوين كائنات ذات صفات حديدة . بروتوبلاست البكتريا عبارة عن خلايا ذات طـــبقة حـــادة خارجـــية مـــن الببتـــيدجلايكان التـــى أزيلـــت انريميا واندماج هده البروتوبلاســـتات قـــد يؤدى الى إعادة ترتيب وراثى : الناقلات Transposes عبارة عن تـــتابعات قصـــيرة لقـــواعد DNA التى يمكن أن تغرس فى الداخل فى مواقع عديدة فى تضاعف جزينات الحمض النووى " دنا DNA " .

لقـــد كانت البلازميدات محل اهتمام كبير كوسائل لخلق بكتريا جديدة . هذا الاهتمام نشأ من العديد من الجينات التى تنشأ من البلازميد والتى تشفر الانزيمات ذات الأهمية فى الانهيار الحيوى . هده تعرف ببلازميدات التمثيل الهدمى وهى تعطى البكتريا التى تحتويها القدرة على هدم بعص المركبات . نوع البلازميد ذات الاهتمام الخاص ذلك الذى يستطيع الـــنقل من كائن إلى كائن أخر وبعض منها يستطيع النقل بين السلالات شديدة القرابة فقط (البلازمـــيدا ذات المـــدى العوائلى الضيق) ولكن البلازميدات الأخرى تنتقل بحرية بين الأنواع والأجناس المختلفة . الأخيرة هى البلازميدات ذات المدى العوائلى العريض والتى تتضاعف فى الخلايا التى أدخلت فيها ومن ثم فإن المعلومة الوراثية قد تنتقل لأنواع غير متشـــابهة . فقد تم الكشف عن بلازميدات التمثيل الهدمى التى تشفر الانزيمات التى تساعد فـــى هـــدم ABS's والبنـــزوات والكلوروبنـــزوات والبيفيـــيل ومركب ٤ كلوروفينيل

والكلوروأسيتات والبارا - كريزول ومبيد ٤,٢ - د والنفثالين والأوكتان والباراثيون وكذلك الفينانثرين والسترين والتولوين وغيرها من المركبات وقد وجد فى أنواع بسيدوموناس والكاللجينات واكتينوباكتر وكذلك فلافوبكتريوم والبيجرنيكا والكليبسيلا والموراكسيلا وكذلك الأرثروباكتر ((Sayl et al., 1990 . بعض البلازميدات التى تشفر أنشطة الهدم التى انتقلت من نوع بكتيرى إلى النوع الثانى مدونة فى الجدول (٩-٢) . مستقبل البلازميد فى بعض الحالات يكون نوع مختلف فى نفس الجنس كمصدر للبلازميد ولكن فى بعض الأحيان فإن النقل يتضمن جنس مختلف . فى العديد من الحالات يمنح البلازميد على العائل الجديد مقدرة على تمثيل المركب ولكنه لا يستخدمه كمصدر للكربون للنمو . فى حالات أخرى يكتسب المستقبل المقدرة على النمو على الجزىء الذى لم يكن يستطيع تمثيله قبلا .

جدول (٩-٢) : الجينات وليدة البلازميد التى انتقلت من نوع بكتيرى إلى نوع آخر

Activity encoded by plasmid that is transferred	Activity of bactenal recipient of plasmid	Reference
2,4 – D Degradation	Metabolism but not growth on 2,4-D	Friedrich et al. (1983)
Benzene metabolism	Growth on bezene	Irie et al. (1987)
Haloacetate dehalogenase	Metabolism but not growth on chloroacetate	Kawasuki et al. (1981)
Naphthalene metabolism	Metabolism but not growth on naphthalene	Oh et al. (1985)
3-Chlorobenzoate metabolism	Growth on chlorophenols	Reineke et al. (1982)
Five catabolic pathways	Growth on chlorobenzoates	Rojo et al. (1987)
TCE cometabolism	Degradation of TCE	Winter et al. (1989)

لقد تم إنشاء سلالة من بسيدوموناس بيوتيدا قادرة على إجراء التمثيل المكثف للبنتاكلورو اثيان فى المزرعة الميكروبية (Wackett , ١٩٩٥) . لقد تم عمل قرين لبكتريا بسيدوموناس بيوتيدا قادرة على إجراء معدنة لحظية للبنزين والتولوين وبارا - زيلين . لقد تم عمل سلالة مع بسيدوموناس قادرة على استخدام TNT كمصدر للكربون والنتروجين ومن ثم تنمو على المركب وقد اشتقت من مزرعة تستخدم المركب فقط كمصدر للنتروجين . بالإضافة إلى ذلك تم عمل عزلة من بكتريا بسيدوموناس بيوتيدا قادرة على الهدم المكثف لمركب TCE الإصدارات١٠ الخاصة بالبكتريا التى تحصل عليها

ووجدت نشطة فى الانهيار الحيوى وتحمل المعادن الثقيلة التى وجدت عند مواقع النفايات الضارة جاءت من إحدى الدراسات التى أظهرت أن سلالة Alculigenes eutrophns تم إنشــائها ووجدت قادرة على هدم ٤،٢ – د وكذلك مشابهات داى ، تراى كلوروفينول كما وجــدت تتحمل تركيزات عالية من النيكل والزنك – من التأثيرات الخاصة ما وجد من أن الجيــنات التى تشفر النشاط التمثيلى (تحول المركبات العطرية المحتوية على الهالوجين إلـــى كاتيكولات هالوجينية) يمكن أن يشفر فى بكتريا قادرة على النمو على ناتج التمثيل التصـــادفى الـــذى تكون بواسطة النوع الأول والنتيجة تصبح كائن جديد قادر على معدنة المركب العطرى الهالوجينى الأصلى . بعض أنواع البكتريا الأخرى التى شكلت بالهندسة الوراثية مدونة فى الجدول (٩-٣) .

جدول (٩-٣) : النشاط الهدمى للبكتريا المهندسة وراثيا

Activity of parent cultures	Compounds metabolized by constructed bacteria	Reference
Biphenyl-grown Acinetobacter, 3-chlorobenzoate – grown pseudomonas	3-Chlorobiphenyl	Adams et al. (1992)
Pseudomonas using 4-chloro - 2-nitrophenol for N,Alcaligenes using haloaromatics	1-Chloro-2-nitrophenol used as C source	Bruhn et al. (1988)
Toluene – grown pseudomonas putida, benzoate – grown p. alcaligenes	1,4-Dichlorobenzene	Krockel and Fochr (1987)
Aniline – degrading pseudomonas , chlorocatechol – degrading pseudomonas	Chloroanilines	Larorre et al. (1984)
4-Chlorophenol – utilizing pseudomonas , phenol – utilizing alkaligenes	2- and 3- Chlorophenols	Schwien and Schmidt (1982)
Biphenyl – grown pseudomonas putida, 4-chlorobenzoate – grown p. cepacia	Dichlorobiphenyls	Havel and Reineke (1991)

لذلك فإن الهندسة الوراثية تبشر بالحصول على كائنات حية ذات أنشطة هدمية جديدة وغيـــر موجودة . هذا ولو أن امتلاك هذه الخواص التمثيلية الهدمية الجديدة لا تؤدى إلى نجـــاح المعالجة الحيوية فقط إذا كان هذا الكائن المتميز يتواكب مع الضغوط والإجهادات فـــى البيـــئات التى سيتم إدخاله فيها . فى الوقت الحالى تم إجراء قليل من الاختبارات مع عينات بيئية . لقد أجريت التجارب على سلالة بسيدوموناس بيوتيدا التى تهدم ٥،٢،٣،٢ – تتـــراكلورو بيفينـــيل ((a PCB فى روبة التربة وعمل سلالة B. cepacia التى تحطم TCE فـــى المـــاء الأرضـــى وعيـــنات رواسب الطبقة الصلبة المائية . التقييمات تحت الظـــروف الحقلـــية العقلانية مازالت مطلوبة . هذا ولو أن الكائنات المهندسة وراثيا التى حققـــت نجاحـــات ايكولوجـــية وفـــى التمثيل الهدمى شجعت قدرات المجتمع على تحطيم الملوثات فى البيئات الطبيعية . فى المفاعلات الحيوية التى تكون هذه الاجهادات أقل أهمية فـــإن تيســـر الكائـــنات من صنع الإنسان لهدم المركبات محل الاهتمام لا بد أن يكون لها تأثيرات فورية أكثر .

REFERENCES

Acea, M., Moore, C.R., and Alexander, M., Sol Biol. Biochem. 20, 509-515 (1988).

Alexander, M., Annu. Rev. microbial. 35, 113-133 (1981).

Atlas, R.M., CRC Crit, Rev. Microbiol. 5, 371-386 (1977).

Barles, R.W., Daughton, C.g., and Hsieh, D.P.H., Arch. Environ. Contam. Toxicol. 8, 647-660 (1979).

Bell, R.G., and Bole, J.B., J. environ. Qual. 7, 193-196 (1978).

Bruhn, C., Bayly, R.C., and Knackmuss, H.J., arch. Microbial. 150, 171-177 (1988).

Cattaneo, M.V., Masson, C., and Greer, C.w., Biologradation 8, 87-96 (1997).

Clark, C.G., and Wright, S.J.L., Soil Biol. Biochem. 2, 19-26 (1970).

Compeau, G.C., Mhaffey, W.D., and Patras, L., in "Environmental Biotechnology for Waste Treatment" (G.S. Sayler, R. Fox, and J. W. Blackburn, eds.) pp. 91-109 Plenum, New York, 1991.

Duque, E., Haidour, A. Godoy, F., and Ramos, J.L., J. Bacteriol. 175, 2278-2283 (1993).

Duquenne, P., Parekh, N.R., Catroux, G., and Founiwer, C., Soil Biol. Biochem. 28, 1805-1811 (1996).

Edmonds, R.L., Appl. Environ. Microbial. 32, 537-546 (1976).

El Fantroussi, S., Mahillon, J., Naveau, H., and Agathos, S.N., Appl. Environ. Microbial. 63, 806-822 (2997).

Focht, D.D., and Brunner, W., appl. Environ. Microbial. 50, 1058-1063 (1985).

Fuller, M.E., Mu, D.Y., and Scow, K.M., Microbl. Ecol. 29, 311-325 (1995).

Goldstein, R.M., Mallory, L.M., and Alexander, M., Appl. Environ. Microbial. 50, 977-983 (1985).

Havel, J., and Reineke, W., FEMS Microbiol. Lett. 78, 163-169 (1991).

Hepple, S., Traqns. Br. Mycol. Soc. 43, 73-79 (1960).

Irie, S., Shirai, K., Doi, S., and Yorifuji, T., Agric. Boil. Chem.. 51, 1489-1493 (1987).

Ismailov, N.M., Mikrobiologiya 54, 835-841 (1985).

Jobson, A., McLaughlin, M., Cook, F.D., and Westlake, D.W.s., Appl. Microbil. 27, 166-171 (1974).

Kawasuki, H., Tone, N., and Tonomura, K., Agric. Boil. Chem.. 45, 29-34 (1981).

Krockel, L., and Focht, D.D., Appl. Environ. Microbial. 53, 2470-2475 (1987).

Kunc, F., and Rybraova, J., Soil Biol. Biochem. 15, 141-144 (1983).

Lamar, R.T., Davis, M.W., Dierich, D.M., and Gacer, J.A., Soil Biol. Biochem. 26, 1603-1611 (1994).

Lsan, D., and Lanar, R.T., Appl. Environ. Microbial. 62, 2045-2052 (1996).

Madse, E.L., and Alexander, M., Sokl Sci. soc. Am. J. 46, 557-560 (1982).

Mallory, L.M., Yuk, C.S.Lang, L.N., and Alexander, M. Appl. Environ. Micro bol. 46, 1073-1079 (1983).

Milhomme, H., Vega, D., Marty, J.L., and Bastide, J., Soil Biol. Biochem. 21, 307-311 (1989).

Munakata-Marr, J., Mcarty, P.L., Shields, M.S., Reagin, M., and Francesconi, S.C., Environ. Sci. Technol. 30, 2045-2052 (1996).

Natsch, A., Keel, C., Troxler, J., Zala, M., von Albertini, N., and Defago, G., Appl. Environ. Microbiol. 62, 33-40 (1996).

Oh, S., Quensen, J., Matsumura, F., and Jonose, H., Environ. Texicol. Chem.. 4, 21-27 (1985).

Pieper, D.H., Timmis, K.N., and Ramos, J.L., Natuvissenschaften 83, 201-213 (1996).

Reneau, R.B., Jr., and Peittry, D.E., J. Environ. Qual,. 4, 41-44 (1975).

Ryan, T.P., and Bumpus, J.A., Appl. Mi crobkiol. Biotechnol. 31, 302-307 (1989).

Subba-Rao, R.V., Rubin, H.E., and Alexander, M., Appl. Environ. Microbial. 43, 1139-1150 (1982).

Timmis, K.N., Steffan, R.J., and Unterman, R., Amu. Rev. micoribol. 48, 525-557 (1994).

Venosa, A.D., Suidan, M.T., Wrenn, B.A., Stohneier, K.L., Haines, J.R., Eberhart, B.L., King. D., and Holder, E., Environ. Sci. Technol. 30, 1764-1775 (1996).

Weir, S.C., Dupuis, S.P., Providenti, M.A., Lee, H., and Trevors, J.T., Appl. Microbial. Biotechnol. 43, 946-951 (1995).

Wong, P.T.W., and Griffin, D.M., Soil Biol. Biochem. 8, 215-218 (1976).

Zaidi, B.R., Stucki, G., and Alexander, M., Environ. Toxicol. Chem. 7, 143-151 (1988b).

Zaidi, B.R., Murakani, Y., and Alexander, M., Environ. Sci. Technol. 23, 859-863 (1989).

ثانيا : المعالجة الحيوية للمعادن وغيرها من الملوثات غير العضوية

الأراضي والرواسب المائية ونزازات الصرف ومصادر المياه يحدث لها تلوث متكرر بالمعادن واشباه المعادن والسيانيد والنترات ونيوكليدات الإشعاع . قد يحتوى موقع واحد على العديد من هذه الملوثات وفى الغالب تحتوى البيئات على ملوثات عضوية والتى تعتبر من وجهة نظر المعالجة الحيوية تحتوى على عدد من هذه السموم غير العضوية . هذه السموم قد تشتق من عمليات المناجم وتنقية أو تكرير الخامات أو الحمأة التى تنتشر على الأرض والغبار الطائر من المحارق وتجهيز المواد المشعة والبطاريات وطلى المعادن أو صناعة المعدات الكهربائية ومواد الطلاء والمبيدات أو المواد الحافظة . المواد ذات الاهتمام تتضمن الرصاص الأيونى والكروميوم والزئبق واليورانيوم والسلينيوم والزنك والزرنيخ والكادميوم والذهب والفضة والنحاس والنيكل وكذلك النترات والسيانيد .

على عكس ما يحدث مع الانهيار العضوى او الحيوى للمركبات العضوية والتى تحطم الجزئيات والمعادن وأشباه المعادن لا تتحطم بواسطة العمليات الميكروبية . هذا ولو أن الجزىء الذى يحتوى على المعدن او شبيه المعدن او الحديد قد يتحور ولا يتحرك أو يفقد سميته ومن ثم فإن المعالجه الحيوية قد تكون ذات جدوى . كذلك فإنه على عكس الانهيار الحيوى للمركبات العضوية فإن اثار منها قد تفقد من البيئة الملوثة حيث تتحول الى ثانى أكسيد الكربون أو الميثان ولو أن المعالجة الحيوية لمعظم المعادن وأشباه المعادن Metalloids لا تؤدى إلى التطاير ومع ذلك فإن العمليات الميكروبية قد تؤدى إلى معالجة جيدة أو فى بعض الأحيان تحقق معالجة كاملة للبيئة الملوثة

المسارات الرئيسية التى قد تتحقق بها هذه المعالجات تتضمن الامتصاص الحيوى والتراكم الحيوى والاختزال والذوبانية (من الشائع ان يرتبط بأكسدة الكبريتيدات أو أيون الحديدوز) والترسيب والمثللة . لقد تطورت بعض التكنولوجيات بشكل كامل واصبحت الأن فى التطبيق العملى والميدانى . البعض الاخر مازال فى مرحلة البحث ويجب أن يؤخذ فى الاعتبار فى مرحلة التطوير .

الامتصاص والتراكم الحيوي Biosorption and bioaccumulation

الامتصاص الحيوى Biosorption يشير إلى الامتصاص السالب للمعادن بواسطة الخلايا الميكروبية . هذا الامتصاص سلبى بسبب أن الطاقة غير مطلوبة . فى الحقيقة فإن الكتلة الحيوية فى الامتصاص الحيوى فى الغالب غير حية Nonviable وبعض العمليات تعتمد على الخلايا غير الحية أو المقتولة عن عمد والأخرى تستخدم الكتلة الحيوية التى تحتوى على نسبة مئوية عالية من الخلايا الحية . هذا الارتباط للملوثات غير العضوية مازال يستخدم أو يؤخذ استخدامه فى الاعتبار مع المعادن وأشباه المعادن والنيوكليدات

الإشـــعاعية . الامتصاص الحيوى يتميز بالسرعة ونوع مناسب من الكتلة الحيوية ومن ثم فهو قادر على إزالة نسبة عالية من الكاتيونات المعدنية من تيار الصرف العادم .

الكائــنات الحية التى تقوم بعمل الكتلة الحيوية قد تكون بكتريا أو فطريات خيطية أو خمائــر أو طحالـــب . اختيار الكائنات ذات أهمية خاصة بسبب الاختلافات العريضة فيما بيـــنها فى المقدرة على الامتصاص أو قابليتها للمعدن . سمية المعدن على الكائنات الدقيقة لـــيس مـــن العـــيوب فى عمليات الامتصاص الحيوى بسبب عدم حيوية الكتلة الحيوية قد تســـتخدم عندئذ . بعض الكائنات الدقيقة التى يحدث فيها تراكم لكميات كبيرة من المعادن والنيوكليدات الإشعاعية مدونة فى الجدول (٩-٤) .

جدول (٩-٤) : الكائنات الدقيقة التى تقوم بتراكم المعادن والنيوكليدات الإشعاعية

Microorganism	Element	Uprade (% of dry weight)
Zoogloea sp.	Co	25
	Ni	13
Citrobacter sp.	Cd	170
	U	900
Bacillus sp.	Cu	15
	Zn	14
Chlorella vulgaris	Au	10
Rhizopus arrlizus	Pb	10
	Ag	5.4
	Hg	5.8
Aspergilllus niger	Th	19

* From Gadd (1992)

الامتصـــــاص الحـــيوى لليورانيوم والزنك والرصاص والكادميوم والكوبالت والنيكل والنحاس والزئبق والثاليوم والاسترنشيوم والفضة والمنجنيز وغيرها قد درست . أظهرت هـــذه الدراســـات أن درجة الامتصاص تتفاوت بشكل ملحوظ مع المعدن وكذلك فيما بين الكائنات الدقيقة . مع بعض الكاتيونات والكائنات الدقيقة تكون درجة الإزالة كبيرة جداً كما هو واضح فى بيانات الجدول (٩-٤) ، مع المعادن والكائنات الأخرى لا يرتبط إلا القليل. بســـبب أنه ليست جميع المعادن تمتص بواسطة الخلايا أو الكتلة الحيوية لكائن خاص فإن الارتـــباط قـــد يكـــون اختيارى . فى بعض الحالات التى يكون فيها المعدن متاح وحتى الملوث قد يمكن استرجاعه من الكتلة الحيوية وإعادة استخدامه .

فـــى الغالـــب فـــإن الامتصاص الحيوى ينتج من تكوين معقدات المعدن – المركب العضـــوى مـــع مكونات جدر الخلايا الميكروبية وقد ينتج من المعقدات مع الكبسولات أو البوليمـــرات خارج الخلايا المخلقة وتخرج بواسطة الكائنات الدقيقة . قد تنتج من الكاتيون المعدنـــى المشحون إيجابياً والذى يمسك الكتروستاتيكيا بواسطة المجاميع الفعالة المشحونة ســـالبياً فى الجدر والكبسولات أو البوليمرات . ميكانيكيات الامتصاص ومكونات الخلايا تشـــترك فى الامتصاص وهى فى العادة غير معروفة ولو أن العديد من الأبحاث أجريت علـــى هذه الميكانيكيات. بالإضافة إلى ذلك فإن الكاتيونات المعدنية من المحلول قد تشترك ببساطة فى ترسيبها على الكتلة الحيوية .

لقد أخذ فى الاعتبار اقترابات عديدة لتحقيق إزالة فعالة للمعادن اعتماداً على مصادر غير مكلفة للكتلة الحوية لامتصاص الملوثات . حمأة مياه الصرف الصحى وكتلة الطحالب والســـيانو بكتـــريا فـــى الأوســـاط المائـــية الطبيعـــية وتحـــت الإدارة والخمائـــر مثل ساكاروميسينزسيرفيســـيا مـــن تخمـــرات الكحول أو الكتلة الميكروبية من بعض عمليات التخمر الأخرى فى الصناعة متاحة عادة وبتكلفة قليلة . الحمأة فى عملية تنشيط الحمأة فى معاملـــة مياه الصرف الصحى تزيل نسبة عالية من الكاتيونات السامة فى المحلول . على نفـــس المـــنوال فإن كتلة الطحلب أو السيانوبكتريا فى المتدفق يمكن تنشيطها عن طريق الإضـــافة المـــتعمدة للمغـــذيات من الصرف المعالج ومن ثم فهى تصبح قادرة على إزالة كمـــيات كبيرة من النحاس والزنك والكادميوم والرصاص والنيكل والزئبق من المحلول . الكـــتلة الحـــيوية التـــى تستخدم للامتصاص تكون غير قابلة للحركة على بعض الأسطح الخاملـــة والخلايـــا غير المتحركة سوف تزيل الكاتيونات من المحلول (Gadd , 1992) والخلايا الثابتة قد تكون فى الجيل كما فى حالة البولى اكريلاميد والمحلول الملوث يسمح بملامسة سطح الجيل (Pons et al.,1993) . لقد استخدم أنوع عديدة من الأفلام الحيوية Biofilms لمعالجـــة المـــاء الملـــوث الـــذى يتأتـــى فى تلامس مع هذه الأفلام الحيوية (Summers , 1992) . بالإضافة إلى ذلك فإن الحصائر الطافية التى تتكون من مخلوط مـــن الطحالـــب والسيانو بكتريا والبكتريا التى لا تقوم بالبناء الضوئى وجدت قادرة على امتصاص الكاتيونات المعدنية من المحلول .

العديد من المركبات الخاصة والمتميزة وجدت متاحة لأغراض الامتصاص الحيوى. أحـــد المـــركبات يـــتكون فى الأساس من الباسيلليس التى تعامل مع القلوى لزيادة قدرات امتصـــاص المعـــدن والخلايا المعاملة حينئذ لا تتحرك فى كريات أو مراقد البولى اثيلين أمين . الأخرى تحتوى على طحلب غير حي غير متحرك فى السليكاجيل أو بعض المواد الصلبة الأخرى . عندما توضع فى أعمدة ذات مراقد ثابتة فإنها تزيل الكاتيونات المعدنية مـــن المـــياه العـــادم . المـــادة الثالثة تتكون من ريزوبس أرهيزس الجافة بالتجميد وغير متحـــركة فـــى ٠,٧ – ٠,٨٥ ملليمتر حجم الجسيمات . هذه الكتلة الحيوية للفطر اختبرت لإزالـــة اليورانيوم . المنتج الرابع يحتوى على مخلوط من الكائنات الدقيقة غير المتحركة

فـــي مـــراقـــد أو كريـــات البولي سلفون وهذا التجهيز تم تقييمه لإزالة الزنك والمنجنيز (Brierley , 1990) .

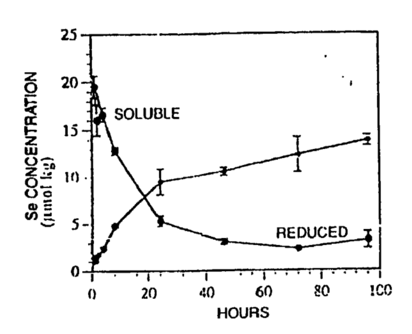
مـــن الشـــواهد والبـــراهين الملحوظة استخدام الامتصاص الحيوى فى معالجة ماء الصـــرف المحـــتوى على عناصر أو معادن ثقيلة من منجم معالجة الذهب الذى يصرف يومـــيا ١٥ ملـــيون لتـــر . نظام إزالة الكاتيونات السامة يتضمن سلاسل من الملامسات الحـــيوى الدوارة أو الأقراص الكبيرة التى تم ربطها بفيلم حيوى من أنواع Contactors بسيدوموناس . هذه الكتلة الحيوية تعمل على خفض تركيز كاتيونات المعدن السامة خاصة النحاس والحديد فى المحلول بما يزيد عن ٩٥% وعمل صرف فى التيار بعد الامتصاص الحيوى مما يعضد عملية صيد الأسماك (Whitlock , 1990) .

لقـــد نشر العديد من الأراء عن الامتصاص الحيوى بواسطة (1990) Brierley و Gadd , 1992 و Macaskie and Dean , 1989 .

فـــي بعـــض الحـــالات فإن امتصاص الكاتيونات المعدنية تكون عملية تتطلب طاقة وتكـــون مرتبطة بالكائنات الدقيقة الحية ذات القدرة الفعالة على التمثيل . يطلق على هذه العملية التراكم الحيوى أو Bioaccumulation إذا كان المعدن موجوداً فى النهاية داخل الخلـــية والكائن حى فإن الامتصاص قد يمثل التراكم الحيوى . أظهرت الأبحاث المعملية أن البكتـــريا والفطريات والطحالب تقوم بهذه العمليات التى تعتمد على الطاقة ولكن ليس مؤكداً أى المعادن ستزال فى التراكم الحيوى بواسطة الكائنات الحية أو فى الحقيقة ما إذا كانت تمثل امتصاص حيوى أو ظواهر التراكم الحيوى .

الاختزال Reduction

لقـــد عرف من زمن بعيد أن الكائنات الدقيقة يمكن أن تجرى اختزال سلسلة عريضة مـــن الأنـــيونات غيـــر العضوية والكاتيونات . من الأمثلة المعروفة جيداً للأنيونات غير المعدنـــية لنترات والسلفات والكربونات والتى تختزل ميكروبيولوجيا . أظهرت الدراسات المبكرة أن بكتريا التربة والفطريات قادرة على اختزال الأيونات مثل As و V و E و S و Mo و $Mn\ O_2$ والكلـــورات وقـــد لـــوحظ أن التحضيرات الإنزيمية من البكتريا تقوم باختزال As و Pb و Cu و Mo و U و Se و Bi و Te و Va و Mn و Fe و W و Os و Ru لقـــد ذكـــرت الـــبحوث الحديثة على بعض من هذه الإيونات وكذلك العناصر الأخـــرى مثل Hg و Cr . الاختزال يحول الحالة ذات الأكسدة العالية للعنصر إلى حالة أقـــل مـــثل تحـــويل Hg (N) إلى Hg (O) و Fe (III) إلى Fe (II) و Se (VI) إلي Se(IV) و Mn (IV) إلى Mn (II) و U (VI) إلي U(IV) و As (V) إلى As (III) تحـــول Se موضح فى الشكل (٩-٤) .



شـــكل (٩-٤) : تحول Se الذائب إلى Se المختزل فى راسب الأرض الرطبة (مأخوذة من Zhang and Moore , 1997)

الكائنات الدقيقة التى تجرى هذه الاختزالات تأتى من العديد من الأجناس والتحولات التى ترتبط بفسيولوجى الكائنات الدقيقة بعدة طرق هى :

أ – بعــض التفاعلات تحفز إنزيمياً والبعض الآخر ينتج من الإخراج الخاص للكائن الــذى يقــوم باختــزال المركب التى تحول لا حيوياً الأيون أو المركب المعدنى من حالة الأكسدة العالية إلى المنخفض .

ب– مــن بــين التفاعلات التى تحفز إنزيمياً فإن البعض يعمل كدور فى فسيولوجى الكــائن مــن خــلال العمل كمستقبل للالكترون الطفرى ويسمح للنمو والكثير يعمل مثل وظائــف الأكسجين للكائنات الهوائية ، جزيئات عضوية بسيطة للكائنات الدقيقة التى تقوم بالتخمــر ، الســلفات لفقــد الســلفرة Desulfovibrio ، النتــرات لبكتــريا فقد النترية Denitrifying وثانــى أكســيد الكــربون لبكتــريا الميثان . البعض الآخر ليس له دور معــروف فــي فســيولوجى الأنواع المسئولة وتمثل فقط اختزالات عرضية أو بالصدفة مندمجة مع الأكسدة الإنزيمية أو الميكروبية لبعض المواد الوسيطة .

كى تحدث الاختزال لابد من توفر مصدر للطاقة . مصدر الطاقة هذا فى العادة يكون عضــوى ولكــنه قــد يكــون غيــر عضوى . التحولات عادة وليس دائما تثبط بواسطة الأكسجين. بعض الاختزالات تحدث طبيعياً فى الأراضى والرواسب والمياه خاصة يكون

الأكسـجين غائـب وفى الغالب تكون التحولات بطيئة جداً أو تكون أكثريتها فى الصورة المؤكسدة للعنصر المتبقى حيث أن هذا التوسط (مثل المعالجة) تكون مطلوبة بما يسمح بتحول مكثف وأكثر سرعة .

من منظور النواحى التوكسيكولوجية والبيئية تكون الاختزالات هامة لأسباب ثلاثة : الاختزالات قد تغير :

أ – السمية .

ب– الذوبانية فى الماء .

ج – حركة العنصر .

بكلمات أخرى تكون أحد حالات الأكسدة سامة ولكن الصورة المختزلة تكون أقل أو غيـر سـامة عـند التركيزات البيئية ، أحد المركبات يكون عالى الذوبانية فى الماء بينما الأخـر يكـون قلـيل الذوبان جداً ، واحد من المركبات يبقى مع المواد الصلبة للتربة أو الراسب ومن ثم يكون غير متحرك بينما الثانى لا يمسك ومن ثم يصبح متحركا . الزيادة فـى الـذوبان فى الماء والحركة يمكن استغلالها للمعالجة الحيوية للصور غير الذائبة من العنصـر فـى التربة بسبب أن ناتج الاختزال سوف يتحرك بعيداً عن المواد الصلبة وفى المـاء . على العكس فإن النقص فى الذوبانية للعنصر نتيجة للاختزال قد يستخدم لإزالته من المياه السطحية أو الأرضية . فى بعض الحالات يكون ناتج الاختزال متطاير كما فى حالة اختزال النترات إلى N_2 أو Hg (II) إلى H_9 (O) وفقد العنصر من التربة أو الماء (كمـا هـو الحال مع النترات) أو (كما يحدث مع الزنبق) وقد يكون أساس المعالجة الحيوية .

الاسـتخدام أو إمكانية استخدام تفاعلات الاختزال فى المعالجة الحيوية سوف تناقش عند تناول كل عنصر على حدة .

الذوبانية / الأكسدة Oxidation /Solubilization

الأكسـدة الميكـروبية قد تكون أساس المعالجة الحيوية . تفاعل الأكسدة الذى جذب الاهتمام والذى يستخدم عمليا هو المرتبط بأكسدة الكبريتيدات والحديدوز F (II) والكبريت العنصـرى . هذا ولو أنه اقترح أن البكتريا التى تؤكسد الزرينخيت إلى زرنيخات [As (III) إلـى As (V)] قـد تستخدم لتحفيز إزالة الزرنيخ من ماء الصرف المحتوى على الـزرنيخ لأن الحديديك Fe (III) الذى يضاف لماء الصرف يرسب كثير من الزرنيخات عن الزرنيخيت As (III) (William & Siluer , 1984) .

عندما تصبح الخامات المحتوية على الكبريتيد فى متناول الكائنات الدقيقة ومع وجود الأكسجين فإن البكتريا ذاتية التغذية على الكيميائيات أو Chemoautotrophic bacteria

مـن الجـنس ثيوباسيلليس فيروأوكسيدانس تتضاعف بشكل متكرر . هذه البكتريا تستخدم الكبـريتيدات أو فى حالة الثيوباسيلليس تستخدم كلا الكبريتيدات والحديديك (III) Fe فى الخامـات كمصادر للطاقة . منتجات أنشطة هذه البكتريا هى حامض الكبريتيك والحديديك وكمية حامض الكبريتيك قد تكون كبيرة جداً فى بعض المناطق تجعل المياه المجاورة ذات حامضـية عالية . الحامضية تؤدى كذلك إلى ذوبان البوتاسيوم والكالسيوم والتى لا تعتبر مـن الملـوثات ولكـنها تـذيب كذلك الكادميوم والزئبق والنيكل والرصاص والسلينيوم والألومنـيوم والفضة وغيرها من العناصر . الحموضة والانفراد خارج السيطرة والتحكم للكاتيونات المعدنية هى نفسها تمثل مشاكل كبيرة فى العديد من المناطق . هذا ولو أنه عند السـيطرة عليها فإن هذه التحولات قد تكون مفيدة . العملية المتحكم فيها أو تحت الإدارة يطلق عليها الروقان الحيوى Bioleaching (Brierley & Ehrlich , 1990) .

الروقان الحيوى قد استخدم فى عدد من التطبيقات وكمثال عند استخدام هذا الاقتراب لإزالـة الـنحاس من مواقع مقالب القمامة الغنية بالنحاس ، وبواسطة نشاط الثيوباسيلليس ثيروأوكسـيدانس ، الثيوباسـيلليس ثيواوكسـيدانس لإذابة الرصاص والزنك واليورانيوم والـنحاس فى الرواسب الغنية بالمعادن . الثيوباسيلليس فيروأوكسيدانس كانت أساس إزالة الحديـد فى معالجة مياه المناجم الحامضية كما أن أكسدة الحديد بواسطة البكتريا قد تساهم فـى إزالـة الحديـد عـند معالجة المياه الحامضية فى الأراضى الرطبة المنشأة . لإزالة المعـادن مـن الحمـأة الملوثة قد يضاف الكبريت العنصرى أو البيريت حيث تتم أكسدة الكبـريت بواسـطة الثيوباسـيللى إلى حامض كبريتيك والذى يقوم بدوره بإذابة الملوثات المعدنية (Jordan et al., 1996) .

الترسيب Precipitation

بعـض الاقترابات الخاصة بالمعالجة Remediation تعتمد على الترسيب إذا كان الأيـون المعدنى ذائباً ولكنه يتفاعل مع منتج التمثيل الميكروبى لإنتاج المشتق غير الذائب فى الماء فإن إزالة هذا الراسب النهائى يكون المعالجة . يوجد نوعان من الترسيب وثيقى الصـلة ببعضهما هما الكبريتيدات والفوسفات بسبب أن الميكروبات الدقيقة تحت الظروف المناسبة تنتج كبريتيد الايدروجين H_2S من السلفات والفوسفات غير العضوى من مركبات الفوسـفور العضـوية . اسـتنباعاً لذلك العمل فإن كبريتيد الايدروجين والفوسفات تكون مشتقات غير ذائبة مع عدد من الأيونات المعدنية .

الكبـريتيد غيـر الـذائب قد يزال بواسطة ترسيب بسيط أو ترشيح أو يمكن فصله بواسـطة الطـرد المركـزى . اختزال السلفات يتطلب تحلل لا هوائى Anaerobiosis ومصـدر متيسـر وسهل من المادة العضوية والتى قد تكون بقايا نباتات متحللة أو السماد الـبلدى الحيوانى أو شرش الجبن أو أى مركب بسيط مثل الميثانول والايثانول أو حمض اللكتـيك . الكائـنات الدقيقة المسئولة هى البكتريا المختزلة للسلفات وخاصة أنواع نازعة

الكبريت Desulfovibrio . مع هذه الخطوات يصبح فى الإمكان تكوين كبريتيدات غير ذائبة للزنك والرصاص والنيكل والكروم والكادميوم والنحاس والحديد والزئبق والعناصر الأخرى .

الاختـزال الميكروبى للسلفات بغرض المعالجة ذات أهمية فى حالة استخدام الأرض الـرطبة لإزالــة المعــادن من الأحماض وكربون المناجم من الصرف وغيره من المياه الملـوثة بالأيـونات السـامة والسـلفات . مصادر الطاقة للكائنات الدقيقة تتضمن المادة العضـوية فـى الرواسب ، المواد العضوية المضافة و/أو المواد الكربونية التى تنتج من نـبات نيـل القط أو غيرها من النباتات النامية فى الأرض الرطبة . يمكن تحقيق الإزالة المكثفة للزنك والكادميوم والنحاس والرصاص والفضة والزئبق والحديد والمنجنيز بواسطة الاسـتخدام المناسب للأراضى الجافة (Farmer et al., 1995) . الترسيب على صورة كبـريتيدات لـيس الميكانيكية الوحيدة لإزالة المعدن فى الأراضى الرطبة وقد يشترك فى العملية الامتصاص والأكسدة والعمليات اللا حيوية والحيوية .

لقـد تـم النصح باستخدام أنواع عديدة من المفاعلات لإزالة المعادن بواسطة وسائل إنـتاج الكبـريتيد بواسطة البكتريا المختزلة للسلفات . لقد تم تعميم هذه المفاعلات لإزالة الـنحاس والـزنك والنيكل من المياه الناتجة من مناجم الذهب الوفيرة وقد تم تحقيق إزالة كبيرة لهذه الكاتيونات فى إحدى تجارب التقييم على المستوى الصغير. لقد أدى الاستخدام فـى المعمـل لمفاعـل حـيوى مـع اللكتات كمصدر للطاقة إلى إزالة مكثفة للكادميوم والرصاص والنحاس . الكبريتيد المتكون بواسطة هذه الكائنات اللا هوائية استخدمت لتنقية الماء الأرضى الملوث بالمعدن والذى تم ضخه خلال نظام المعالجة الحيوية .

معالجـة المعادن نتيجة لتكوين الفوسفات غير العضوية ميكروبيا أخذت فى الاعتبار كـذلك . هـذا الاقتـراب يعـتمد علـى انقسام جليسرول – ١ – فوسفات بواسطة أنواع Citrobacter أو التـراى بيوتيل فوسفات بواسطة أنواع بسيدوموناس وهذا الأخير عبارة عـن مذيب عادم ناتج من تجهيز اليورانيوم والفوسفات غير العضوى يقوم حينئذ بترسيب اليورانيوم أو الرصاص فى الماء العادم .

المثللة Methylation

الكائنات الدقيقة تقوم بمثللة عدد كبير من العناصر بشكل يثير الدهشة والنواتج تتوقف علـى العنصـر الذى يقبل مجاميع المثيل . لذلك فإن المونو والداى والتراى والتترامثيل تـتكون بعض من هذه النواتج ذات سمية عالية والعديد من التحولات ما هى إلا تفاعلات تنشـيط . هذا ولو أنه إذا كان المنتج غير سام ومتطاير وإذا كان الماء أو البيئة الملوثة لا تحـتوى علـى المعادن التى يمكن عمل مثللة لها لإنتاج مشتقات سامة فإن هذا النوع من التحول يمثل أساس المعالجة الحيوية . لقد تم اقتراح استخدام هذا الاقتراب لإزالة Se من

المـــياه الملوثة . تطبيق هذه الأنواع المختلفة من التحول مع العناصر المختلفة ملخص فى الجدول (٩-٥) .

جدول (٩-٥) : العمليات التى قد تؤدى إلى المعالجة الحيوية للمعادن

Process	Metal, metalloid, ion
Biosorption	Ag. Au, Cd, Co, Cr, Cu, Hg. Ni, Pb, Ra, U, Zn
Biological reduction	Ag. As, Au, Cr, Hg. Mo, NO_3^{-1}, Se, U
Abiotic reaction following microbial sulfate reduction	As. Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn
Methylation	Se

الملوثات الفردية Individual pollutants

لقد تم اقتراح اقترابات مختلفة ووسائل متباينة وفى بعض الأحيان نفذت عمليا لتحقيق المعالجة للمعادن وأشباه المعادن وغيرها من الملوثات غير العضوية . هذه الملوثات غير العضوية ستناقش كل على انفراد فيما يلى :

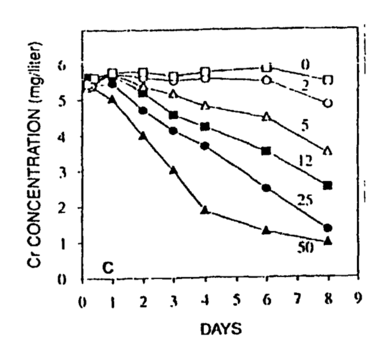
الكروميوم

لقـــد تم دراسة اقترابات لمعالجة التلوث بالكروميوم بشكل مكثف . العنصر قد يوجد فى تركيزات هامة من الناحية التوكسيكولوجية فى الصرف من أبراج التبريد أو من الماء الـــبارد الـــناتج من محطات توليد الكهرباء وفى الأراضى والمياه الأرضية الملوثة . لقد اقترحت ثلاثة اقترابات : الامتصاص الحيوى ، الاختزال الإنزيمى ، الاختزال اللا حيوى المقترن مع الاختزال الميكروبى للسلفات .

الكروميوم قد يوجد على صورة Cr (VI) أو Cr (III) . الصورة سداسية التكافؤات تميـــز الكـــرومات ، الداى كرومات ، الكروميك تراى أوكسيد أما ثلاثية التكافؤات تميز أكاســـيد الكروم وايدروكسيدات الكروم كذلك. الكروميوم Cr (VI) سام وشديد الذوبان فى الماء بينما الكروميوم Cr (III) أقل سمية بشكل كبير وأقل ذوبانا فى الماء لحد كبير ومن ثـــم يكـــون أقل حركة إذا وجد فى التربة . بسبب الاختلافات فى الذوبانية للكروميوم Cr (VI) و Cr (III) فإن الاختزال سوف يسفر عن ترسيب العنصر ومن ثم يقلل من حركته وانـــتقاله . لقـــد عرف منذ زمن بعيد أن البكتريا فى المزرعة تستطيع اختزال الكرومات والدايكـــرومات وهـــذه البكتـــريا عزلت بسهولة وبشكل عريض من الأراضى والرواسب والمـــياه الملـــوثة . الأنـــواع الكاليجيـــنس ، باسيلليس ، كومى باكتريوم ، انتيروباكتر ، ايشيرشـــيا وميكروكوكس وبسيدوموناس والفيبريو وغيرها وجدت تؤثر على الاختزال .

كلا الأنواع الهوائيه واللا هوائية فعالة . بسبب سمية Cr (VI) فإن الكائنات محل الاختيار يجب أن تكون على درجة كبيرة من التحمل ولكن هذه العزلات أمكن الحصول عليها فعلاً . تحـت الظـروف المناسـبة فإن أكثر من ٩٩% من Cr (VI) تختزل . هذا بينما عند التركيـزات العالـية فـإن النسـبة المئوية للأيون السـام الذى يختزل تقل بدرجة كبيرة . (Deleo and Ehrlich , 1994)

الاختزال الميكروبى قد يحدث بعدة طرق . كمثال التربة الملوثة بالكروميوم السداسى Cr (VI) يمكن أن تعدل بالسباخ البلدى وتغرق بالماء مما يؤدى إلى اختزال مكثف للأيون السـام (الشكل ٩-٥) ، أو الماء المحتوى على الكروميوم قد يستخدم لدى التربة التى تم إصـلاحها بالمـادة العضوية والنشاط الميكروبى عندئذ يحول صورة الكروميوم سداسى الـتكافؤ إلـى الكروميوم ثلاثى التكافؤ ومن ثم فإن السائل المتدفق من التربة يحتوى على آثار ضئيلة فقط من العنصر (Losi et al., 1994b) .



شـكل (٩-٥) : الاختـزال اللا هوائى للكروميوم Cr (VI) فى التربة المغمورة المعدلة بالسـباخ الحيوانى عند صفر ، ٢ ، ٥ ، ١٢ ، ٢٥ ، ٥٠ كجم / هكتار .
(مأخوذة من Losi et al., 1994a) .

لقـد أدت إحدى الدراسات المعملية إلى الاقتراح بأن الكروميوم سداسى التكافؤ Cr (VI) يمكن أن يختزل فى الطبقة الصلبة المائية عندما يضاف البنزوات كمصدر للكربون

٢- الاختـزال الميكروبى لتحويل الموليبدنيم (VI) Mo عالى الذوبانية إلى مركب فقير فى الذوبانية (IV) Mo .

٣- الاختـزال الميكروبـى للسلفات إلى كبريتيد الايدروجين والترسيب اللا حيوى للسـلفيدات المعدنـية غير الذائبة كما فى معالجة الزنك من مياه صرف المنجم وكذلك الرصاص والعناصر الأخرى .

REFERENCES

Aronstein, B.N., Pararek, J.R., Rice, L.E., and Srivastava, V.J., in "Bioremediation of Inorganics" (R.E., Hinchee, J.L. Means, and D.R. Burris, eds), pp. 81-87, Battelle Press, Cohmbus, OH, 1995.

Barnes, L.J., Scheeren, P.J.M., and Buisman, C.J.N., in "Emerging Technology for Bioremediation of Metals" (J.L. Means and R.E. Hinchee, eds.), pp. 38-49. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1994.

Brierley, C.L., Geomicrobiol. J. 8, 201-223 (1990).

Challenger, F., and North, H.E., J. chem.. soc. 68-71 (1934).

Cooke, V.M. Hugles, M.N., and Poole, R.K.J. Ind. Microbiol. 14, 323-328 (1995).

Dowdle, P.R. Laverman, A.M., and Oremland, R.S. Appl. Environ. Microbial. 62, 1664-1669 (1996).

Francis, A.J., Dodge, C.J., Lu, F., Halada, G.P., and Clayton, C.R., Environ. Sci. technol. 28, 636-639 (1994).

Godd, G.M., in "Microbial Control of Pollution" (J.C. Fry, G.M. Gadd, R.A. Heber, C.W. Jones, and A. Watson-Craik, eds.) pp. 59-88. Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 1992.

Ilyaletdinov, A.N., and Abdrashitova, S.A., Mikrobiologiya 50, 197-204 (1981).

Lawson, S., and Macy, J.M., Appl. Microbial. Biochemol. 43, 762-765 (1995).

Losi, M.E., Amrhein, C., and Frankenberger, W.T., Jr., J. Environ. Qual. 23, 1141-1150 (1994b).

Macaskie, L.E., Crit. Rev. biotechnol., 11, 41-112 (1991).

McCready, R.G.L., and Gould, W.D., in "Microbial Mineral Recovery" (H.L. Ehrlich and C.L. Brierley, eds.), pp. 107-125. McCraw-Hill, New York, 1990.

Newman, D.K., Beveridge, T.J., and Morel, F.M.M., Appl. Environ. Microbial. 63, 2022-2028 (1997).

Osbome, F.H., and Ehrich, H.L., J. ppl. Bacteriol. 41, 295-305 (1976).

Pado, R., Pawlowska-Cwiek, L., and Szwagrzyk, J., Ekol. Pol. 42, 103-123 (1994).

Rossi, G., and Ehrlich, H.L., in "Microbial Mineral Recovery" (H.L. Ehrlich, and C.L. Brierley, eds.), pp. 149-170. McCraw-Hill, New York, 1990.

Shen, H., Pritchard, P.H., and Sewell, G.W., Environ. Sci. Technol. 39, 1667-1674 (1996).

Sumnersw, A.O., Curr. Opin. Biotechnol. 3, 171-276 (1992).

Thomas, R.A.P., and Macaskie, L.E., Environ. Sci. technol. 30, 2371-2375 (1996).

Tyagi, R.D., and Coullard, D., in "Biological Degradation of Wastes" (A.M. Martin, ed.), pp. 307-322. Applied Science, London, 1991.

Vidal, F.V., and Vidal, V.M.V., Mar. boil. 60, 1-7 (1980).

Wijaya, S., Henderson, W.d. Bewra, J.K., and Biswas, N., in "Proc. 48th Ind. /waste Conf. Purdue, ppo. 469-491, 1994.

Williams, J.W., and Silver, S Enz. Micob. Techol. 6, 530-537 (1984).

Zhang, Y., and Moore, J.N., J. Environ. Qual. 26, 910-916. (1997).

الباب العاشر

اختيارات المعالجة الحيوية الآمنة للتخلص من المبيدات فى التربة والماء وملوثات الهواء

أولاً : اختيارات التخلص من المبيدات فى التربة والماء اعتماداً على الصفات الطبيعية والكيميائية

مقدمة

المبيدات تمثل قسم متميز من المركبات التى تلعب دورا مؤثرا فى الزراعة والصحة العامة على المستويات المحلية والعالمية . بسبب الاستخدامات المكثفة للمبيدات وصغر كميات هذه الكيميائيات فإنها تجد طريقها فى إمدادات المياه الطبيعية . المصدر الأكبر لتلوث الماء الأرضى يتأتى من المصادر الموضعية الناتجة من انسكاب المبيدات عند مواقع الاستخدام . مواقع استخدام المبيدات فى العادة منتشرة وتختلف فى الحجم من المزارع حتى أماكن الاتجار ومستخدمى المبيدات التجاريين والمواقع الصناعية وقواعد الجيش . معالجة التربة والمياه الأرضية عند هذه المواقع الملوثة تمثل الاهتمام البيئى الأكبر وهى تمثل مصدر من اهتمام العامة .

بعض المعلومات والمعرفة عن كمية وقيمة استخدام المبيدات يعطى فكرة عن جدوى الاهتمام بمجال وأهمية مشكلة المعالجة . لقد كان مستوى استخدام المبيدات فى الولايات المتحدة الأمريكية هو نفسه تقريباً خلال العقدين الأخيرين (هذا ولو أن الخطر على الأدميين والخطر المزمن تناقص (USDA , 1977) ٠ فى عام ١٩٩٥ كان يستخدم ما يقارب ١,١ بليون رطل (٥ × ١٠^٨ كجم) من المواد الفعالة للمبيدات التقليدية فى الزراعة والصناعة والتجارة وبواسطة الحكومة والمنازل والحدائق . من هذه الكميات كان هناك ٢٠٠٠ من المنتجات النهائية وحوالى ٦٢٠ مادة فعالة مسجلة بواسطة وكالة حماية البيئة الأمريكية EPA (Curtis , 1995) . ترتيب هذه المواد تبعاً للاستخدام كان على النحو التالى : مبيدات الحشائش (٣٠١ × ١٠^٦ كجم) تمثل الصدارة بين المبيدات يليها المبيدات الحشرية (١٥٣ × ١٠^٦ كجم) والمبيدات الفطرية (٧٤ × ١٠^٦ كجم) (Aspelin , 1996) . على المستوى العالمى كان الترتيب على النحو التالى : مبيدات الحشائش (١٠٠٢ × ١٠^٦ كجم) والمبيدات الحشرية (٧٦٧ × ١٠^٦ كجم) والمبيدات الفطرية (٢٥٦ × ١٠^٦ كجم) .

مشكلة المعالجة للتلوث الناجم عن المبيدات مكثفة وخطيرة بسبب العدد الكبير من المبيدات . في الحقيقة فإن ٩٠% من الاستخدامات محدودة على حوالى ٣٠ من المبيدات فقط . الاستهتار فى الاستخدام والتخلص من هذه المركبات فى الماضى والحاضر هى التى تسبب أو المسئولة عن مشكلة التنظيف .

يوجد العديد من الدراسات المرجعية عن معالجة زيت البترول والسموم المختارة الأخرى فى الأراضى والمياه . الدراسات عن المعالجة والتخلص من المبيدات فى الأراضى والمياه أقل كثيراً وفى الغالب موزعة هنا وهناك . هناك كتابان منشوران فى سلاسل الجمعية الأمريكية للكيميائيات تمثلان إصدارات خاصة عن معالجة المبيدات (Krueger and Seiber , 1984 , Boutke et al., 1992) . الكثير من الدراسات المرجعية المبكرة يوجد فى هذين الإصدارين . يستهدف التناول الحالى فى هذا الكتاب استعراض الوضع الحالى لتكنولوجيا معالجة المبيدات والنواحى المتعلقة بالمستخدمين والتشريعات واهتمامات الصناعة المرتبطة بالمعالجة .

اختيارات المعالجة Remediation options

المعالجة Remediation هى أى عملية سواء كيميائية أو طبيعية أو حيوية يتم إدخالها أو تحفيزها لتحقيق خفض تركيز المبيد (أو المبيدات) فى التربة والماء عند الموقع الملوث . عمليات المعالجة فى العادة تقع تحت مرتبتان : المرتبة تحت التحكم Controller وخارج السيطرة Uncontrolled . العمليات المسيطر عليها تعنى أن جميع المتغيرات التى تؤثر على المعالجة يمكن التحكم فى بدايتها وصيانتها وإنهائها . العمليات غير المتحكم فيها تتضمن التخلص من التلوث فى نفس الموقع In situ decontamination باستخدام العمليات التى يمكن ابدائها أو تحفيزها ولكنها تكون تحت قليل من السيطرة والتحكم . التربة الملوثة التى تدفن فى الموقع أو تنقل أو تتحرك لمنطقة تخزين وتعالج بواسطة الحرق أو التحرر الحرارى أو غسيل التربة وغيرها من العمليات يمكن أن يتحكم فيها تبعاً للكتلة والحرارة وحجم المعايير الأخرى . مع العديد من عمليات المعالجة المتحكم فيها فى العادة تكون أكثر وضوحاً وتعبيراً عن المعاملات الأخرى . من منطلق المعالجة المسيطر عليها قد يبدو أن الحرق فى المحارق Incineration هو أفضل اختيار لتحطيم مخلفات المبيد فى التربة . كما نوقش قبلا بواسطة (Steverson , 1991) فإن الحرق يفتقر إلى موافقة العامة ومن ثم يحتاج إلى إمكانيات ووسائل جديدة تمثل صعوبات وعوائق كبيرة . من نواحى اهتمامات العامة ما أثير من أن حرق المخلفات الطبية ومن البلديات أدت إلى انبعاثات الديوكسينات والفيورينات فى الغلاف الجوى . هذه الانبعاثات تمثل جزء قليل من المشكلة الناجمة عن ما يقارب ١٦٠ محرقة للتخلص من النفايات الضارة فى الولايات المتحدة الأمريكية . من الاتجاهات المبشرة الجارية حالياً فى تكنولوجيا الحرق ما يتمثل فى تطور وحدات الحرق المتحركة أو المتنقلة لمعالجة التربة

فــى المواقــع الـــريفية . العملية الحرارية الأخرى وهى التحرر الحرارى اكتسبت ميزة كوسيلة للمعالجة لتنظيف التربة الملوثة فى المواقع الملوثة بكميات كبيرة من المبيدات وفى مساحات كبيرة . بوجه عام فإن مشاريع المعالجة المتحكم فيها مكلفة للغاية .

المعالجــة الحــيوية Bioremediation عملــية غيــر متحكم فيها ويمكن تنشيطها بالمغــذيات الاختــيارية أو تقويتها بالإنماء الحيوى Bioaugmentation ولكنها عرضة لــدور بالحـــرارة الســـائدة والرطوبة وظروف التربة Edaphic . العمليات الزراعية فى الأراضى Land farming والمعالجة النباتية Phytoremediation تعتمد فى جزء منها علـــى المعالجة الحيوية فالأولى تستخدم التخفيف بإعادة استخدام التربة الملوثة فى المواقع النظيفة بينما الأخيرة تستخدم النشاط الميكروبى المنشط فى منطقة الريزوسفير . أى عملية تعــتمد علـــى المعالجـــة الحيوية فى مكان التلوث In situ فى العادة تكون أرخص وأقل تكنولوجــيا وتحــتاج أقــل صيانة عما هو الحال مع العملية المتحطم فيها التى تتطلب فى الــبداية الــدفن . المعالجـــة الحيوية فى العادة تكون أبطأ من العملية المتحكم فيها . هناك اســتثناء واحد عن القاعدة العامة يتمثل فى استخدام المفاعلات الحيوية والتى لم تجد سوى الاســتخدام المحـــدود فى معالجة التربة والماء . الحاجة للسيطرة على التهوية والحرارة والمغــذيات تــتطلب مستوى من الإدارة التى تضيف تكاليف إضافية لهذه النظم لأنها فى الحقــيقة نظــم لعمليات متحكم فيها . من الملامح الجذابة لاقتراب المفاعلات الحيوية فى المعالجـــة مـــا يتمثل فى الاستخدام الواعى للكائنات الدقيقة للكائنات المهندسة وراثيا . فى الوقت الحالى فإنه من أكبر العقبات فى سبيل التوسع فى استخدام الكائنات المهندسة وراثيا لمعالجـــة التربة فى موقعها عدم مقدرتها على المنافسة مع الكائنات المتوطنة محليا . هذا مـــن اهتمامات العامة حول قدرات وفعاليات الإطلاق العرضى لكميات كبيرة من الكائنات المهندســـة وراثـــيا فـــى البيئة. من الافتراضات ما يتمثل فى مقدرة هذه الجينات الهدمية بالضـــرورة أن تجد مكانا فى المجتمع الميكروبى فى التربة ومن ثم تقوم بتمثيل المبيدات فـــى التـــربة للدرجـــة أو الـــنقطة التى لا تمسك عندها بمستويات مطلوبة لتحقيق مكافحة اقتصـــادية للآفة المستهدفة . مع العناية باختيار الكائنات الدقيقة المهندسة وراثيا والهندسة الميكانيكـــية للمفاعـــل الحـــيوى فإنه يجب وضع مجموعة من الظروف تكون فى صالح كائنات الهدم المستخدم .

العلاقة بين تركيز المبيد – المعالجة Concentration - Remediation

عندما تستخدم المبيدات فى الزراعة بالمعدلات العادية التى تصل لحوالى أقل من ١ – ٤,٥ كجــم هكــتار$^{-١}$ (أقــل مـــن ١ – ٥ رطل أكر$^{-١}$) فإن المخلفات فى الأراضى الســـطحية تتراوح فى التركيز من أقل من ٠,٥ – ٢,٥ جزء فى المليون بناء على فرضية أن الطبقة السطحية من الأرض بعمق ١٥ سم (٦ بوصة) تزن حوالى ٢,٢ × ١٠^{٦} كجم (٢ × ١٠^{٦} رطـــل اكر$^{-١}$) لكل هكتار فى شريحة من التربة (Brady,1964) . الكثير

مــن فهمــنا عن مآل وسلوك المبيدات فى الأراضى مبنى على أساس الدراسات مع هذه التركيزات الناتجة من استخدام المعدلات العادية .

عــندما يــزداد تركيــز المبــيد ونواتج تمثيله أو النواتج الثانوية بكميات كبيرة عن التركيــزات العاديــة فإنــه يحدث تلوث أولى فى مكان المعاملة ومن ثم تصبح المعالجة ضــرورية لــتفادى الهجــرة لأماكن أكثر حساسية فى البيئة . مخلفات المبيد عند مواقع الانسكاب أو التحميل أو الخلط ومواقع تجهيز المستحضرات يمكن أن توجد عند مستويات أعلى بكثير حتى عدة آلاف من الأجزاء فى المليون . مقارنة بالمخلفات العادية الناتجة من الاســتخدام الزراعــى فإن سلوك التركيزات العالية قليل الفهم والأن يدرس بأسلوب أكثر واقعية ونظام .

فــيما قــبل ۱۹۸۰ حدث تلوث للعديد من المواقع بالايدروكربونات المكلورة (مثل ددت ، الــدرين ، ديلدرين ، توكسافين) من المبيدات الحشرية بالتتابع وانعكاساً للتغير فى خــط الاســتخدام أصبحت مبيدات الحشائش العشبية محط تركيز أنشطة المعالجة . الأن ظهــرت العديد من المشروعات للتعامل مع العديد من المواقع التى حدث فيها انسكاب أو تخلص من المبيدات الحشرية المكلورة . منذ الثمانينيات أصبحت معظم مبيدات الحشائش التى تستخدم على نطاق واسع هدف أنشطة المعالجة .

التركيــز الذى عنده يكون معالجة التربة مطلبا يعرف " بمستوى المعالجة المستهدف Remediation trigger level " ولكــن لم توضع دلائل عن هذا التركيز على المستوى القومــى . تــوجد حاجــة لتعريف التركيز المستهدف عند تحقيق المعالجة . هذا التركيز المســتهدف للمعالجــة يكون فى العموم فى مدى واحد جزء فى المليون أو التركيز الذى يحدث بعد تحليل تقويم المخاطر وفى العادة يكون على أساس موقع لموقع .

المفهوم الأساسى لقانون المحافظة واسترجاع المصادر Resource Conservation and Recovery Act (RCRA) الــذى تــم تفعــيله بواسطة الكونجرس الأمريكى عام ١٩٧٦ اســتهدف الوصــول بالــتلوث فــى الماء الأرضى إلى مستويات مياه الشرب . المســتويات الآمــنة من المبيدات فى الماء الأرضى وضعت " كمستويات قصوى للملوث Maximum contaminant levels (MCL) بواســطة وكالــة حماية البيئة الأمريكية EPA . طــريقة المعالجة الأولية لخفض تركيزات المبيدات فى الماء الأرضى تتمثل فى اقتــراب الضــخ والمعالجة Pump – and – treat حيث يتم استخلاص الماء من الأبار ويعــالج بالطرق المتحكم فيها (مثل الادمصاص على الفحم ، التقليب الهوائى ، الانهيار الضوئى ، الأكسدة وغيرها) . من سوء الطالع أن الخبرة مع تكنولوجيا الضخ والمعالجة أظهر أن عملية الاسترجاع بطيئة جداً ومكلفة للغاية. أظهر تقرير مجلس البحوث القومى عــام ١٩٩٤ وجــود كثير من التساؤلات الخطيرة ومنها ما إذا كانت تكنولوجيات الضخ والمعالجــة الموجودة آنذاك عند المواقع ذات الميزانيات الكبيرة قادرة على الوصول بهذه

المســاحات إلى المعايير الصحية. تكاليف التنظيف أصبحت من الأمور الكبرى إن لم تكن من الممنوعات بسبب اقتصاديات العملية على مستوى مستخدمي المبيدات .

اختيارات المعالجة Remediation choices

اختيارات المعالجة التى نوقشت فى هذا الكتاب تشمل :

* الحرق	Incineration
* فقد الادمصاص الحرارى	Thermal desorption
* العمليات الزراعية للأرض	Land farming
* العمليات الكيميائية الضوئية	Photochemical processes
* عمليات الأكسدة المباشرة	Direct of radical oxidation proceses
* المعالجة الحيوية	Bioremediation
* التنشيط الحيوى	Biostimulation
* المعالجة النباتية	Phytoremediation

بالإضافة إلى هذه العمليات تم الأخذ فى الاعتبار التكنولوجيات المبتكرة للمعالجة وهى :

* المعالجة الحيوية الكهربية	Electrobioremediation
* إثارة التربة / الغسيل	Soi flushing / washing
الانهيار بالموجات فوق الصوتية	Ultrasound degradation
* المعالجة الهدمية للمعادن	Zero valent metal degradetion

عملــيات المعالجة هذه كانت وما زالت تحت الفحص كطرق تستهدف خفض تركيز المبــيد فـــى التربة والماء . اختيار طريقة المعالجة تعتمد على العديد من العوامل ومنها الـتكلفة ، قـبول العامـــة ، حماية البيئة ، الإرشادات والقواعد التشريعية والجدوى التقنية والفنـــية . لن نخوض فى جميع هذه العوامل بالتفصيل . سوف نركز فى هذا المقام على جــدوى كـــل مـــن هـــذه العوامل من الناحية التقنية وكذلك جدوى كل أو أى من عمليات المعالجـــة . الجدوى التقنية تتناول فى جزء منها فهم الخواص الكيميائية والطبيعية للمبيد وتوزيعه بين مراحل التربة الكبرى . من المفهوم العقلانى فإن العمليات الطبيعية للمبيد فى التـــربة ترتبط بالتحولات غير المحفزة لعمليات المعالجة (الامتصاص ، التمثيل ، التطاير أو الـــتحلل الضـــوئى) ويـــتم التحكم فيها بواسطة نفس المعايير : الحرارة ، الرطوبة ، التركيـــز . كمـــثال فـــإن بعض الأساسيات تتضمن فى اصطياد مخلفات المبيد فى الماء الأرضـــى على الفحم (مادة الادمصاص الأكثر شيوعاً واستخداماً فى معالجة الماء ومياه

الصـــرف) وهـــى مشـــابهة لعملية امتصاص المبيدات على المادة العضوية أو التوزيع الجزئـــى للمبـــيد بين الأوكتانول والماء وهى الدراسات التى حظيت بكثير من الاهتمام . هناك مثال آخر يتمثل فى أن الظروف التى تناسب استرجاع المخلفات النباتية تناسب كذلك وتكون فى صالح المعالجة الحيوية للمبيدات فى الأراضى .

اختيار عملية المعالجة تعتمد على بعض المعرفة المسبقة عن الموقع . كمرحلة أولى فـــإن المعلومات عن التركيز والذوبانية والامتصاص والثبات للمبيد ووجود ملوثات أخرى يمكـــن أن تقـــدم تصـــور كبير قريب من الواقع عن شدة مشكلة التلوث واقتراح خيارات المعالجـــة الممكنة لحل المشكلة . مدى مشكلة التلوث تلعب دورا كذلك فى اختيار طريقة المعالجـــة . عندما تكون المواقع معقدة كما هو الحال عندما يتم الكشف عن أكثر من مبيد واحـــد فى المواقع المختلفة وفى حالة وجود تلوث بترولى أو إذا كان الوضع الجيولوجى معقد فإن اقتراح خيارات عديدة يكون ضروريا . فى حوالى ١٢٠٠ موقع فى أمريكا التى تـــم رصد أموال طائلة لها قد تم وضع وتطوير عملية ذات خمسة خطوات لاختيار وتنفيذ واستكشاف المعالجة (EPA , 1991) . من الصعوبة الحصول على عدد حقيقى للمواقع محـــل الاهـــتمام ذات الميـــزانيات الكبيرة والتى يمثل التلوث بالمبيدات المرتبة الأولى : المعلـــومات المحدودة المتاحة اقترحت أن هذا العدد صغير (أكبر من ١٠ %) بالمقارنة بالمواقـــع الأخرى ذات الميزانيات العالية كذلك ولكنها تعانى من ملوثات أخرى . مشاكل الـــتلوث الكبـــرى بالمبـــيدات تلـــك التى توجد فى المناطق الريفية حيث يتم تجهيز وخلط وتحميل أو رش هذه المواد . أظهر حصر الماء الأرضى فى هذه المواقع تركيزات عالية من المبيدات تفوق التركيزات العادية (Long , 1987) . لقد تم تقدير أن الأراضى التى تقـــع فـــى نطـــاق مـــا يقـــرب مـــن ٣٠٠٠ – ٧٠٠٠ مستخدم للمبيدات ملوثة بالمبيدات . (Habecker , 1989)

لقد خلص (Sims , 1990) إلى أن اختيار عملية المعالجة لابد وأن تصل إلى النقطة التـــى تحســـم عـــن طريق عوامل التكلفة والنواحى البيئية والتكنولوجيا . مازالت صحة الإنسان هى أعظم وأخطر النقاط الواجب مراعاتها فى عملية التنظيف .

خصائص الموقع Site characterization

المعلومات الخاصة عن الظروف الأرضية والمناخية والبيئية فى الموقع الملوث ذات أهمـــية فـــى وضـــع وتطوير عملية المعالجة . العوامل الأرضية مثل نوع التربة والقوام والســـعة الحقلـــية للـــرطوبة والكثافة الظاهرية ودرجة الحموضة والمسامية وما إذا كانت التـــربة سوف تعضد الزراعة جميعها تؤخذ فى الاعتبار عن وضع استراتيجية المعالجة . العوامل المناخية تشمل سقوط المطر السنوى والحرارة والبخر يجب أن تؤخذ فى الاعتبار كـــذلك فى اقتراح استراتيجية المعالجة . المعايير البيئية مثل الانحدار والمناطق الحساسة

حيث Ca تمثل تركيز المبيد فى الهواء ، Cw تمثل تركيز المحلول عند الاتزان مع Kh , Ca ثـــوابت قانون هنرى . من سوء الطالع تيسر عدد محدود عقلانى من قيم قانون هنـــرى للثوابت الخاصة بالمبيدات (Rice et al., 1997) . هذا ولو أن التركيزات البيئية للمبـــيدات فى الماء تكون تقليديا منخفضة أو تكون مقيدة بذوبانية العديد من المبيدات فإن ثوابت قانون هنرى يمكن حسابها من المعادلة التالية (Suntio et al,1988) .

$$K_h = 0.0538 \times V_p \times M_{mw} / S_w \quad (7)$$

حـــيث Vp تمـــثل الضــــغط البخارى (ملليمتر زئبق على ٢٥°م) ، Mmw تمثل الـــوزن الجزيئـــى للمبـــيد (جـــرام مول-١) ، Sw ذوبانية المركب (مللجم لتر-١) و ٠,٠٥٣٨ ثابت تحويل Vp فى وحدات تركيز الهواء مللجم لتر-١ (أو جرام-١) . القيم التـــى وضـــعت للذوبانـــية Sw ليســـت دائما عقلانية خاصة مع المركبات ذات الذوبانية المنخفضة جداً ومن ثم فإن قيم Kh المحسوبة لا تكون دائما عقلانية .

الطرق التجريبية لقياس Kh تتضمن طريقة العمود ذات الجدار المبلول التى طورت بواســـطة Fendinger , Glotfelty and Freman (1989) . لقد وضعوا قيما لمبيدات عديـــدة : لـــندين ٨,٢ × ١٠-٥ ، ددت ٣,٥ × ١٠-٤ ، جاما - كلوردين ٣,٤ × ١٠-٣ ، ترايفلورالين ٢,٤ × ١٠-٣ . هذه القيـــم تختلف عن القيم المحسوبة الموضحة فى الجداول (١٠ - ١ ، ١٠ - ٢ ، ١٠ - ٣) . طـــريقة الجدار المبلول استخدمت كذلك لقياس Kh كوظـــيفة الحرارة والملوحة لستة مبيدات . بوجه عام توجد زيادة خطية فى Log Kh فى مقابل الزيادة فى درجة الحرارة مع جميع المبيدات فى الماء المقطر .

جدول (١٠-١) : خصائص العديد من المبيدات الحشرية الايدروكربونية الكلورينية

Compound	S_w[a]	K_{oc}[b]	K_h[c]	$T_{1/2}$[d]
DDT	0.005	2 x 103	Nv[e]	1000
DDD	0.02	1 x 105	0.90	1000
DDE	0.1	5 x 104	1.02	1000
Hexachlorobenzene	0.005	5 x 103	0.3	1000
Aldrin	0.027	5 x 103	nv	365
Chlordane	0.06	2 x 104	9.5	350
Dieldrin	0.2	1.2 x 104	0.0148	1000
Endrin	0.23	1 x 104	0.148	4300
Toxaphene	3.0	1 x 105	0.073	9

[a]mg L^{-1} at 20 – 25°C.

[b]mL g^{-1}organic carbon.

[c]Henry's law constants are calculated as Vp / Sw

[d]Days – many of the half. Lives are estimates .

[e]nv meains no balue.

جدول (١٠-٢) : خصائص العديد من المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية ومن مجموعة المثيل كارباماات

Compound	S_w	K_{oc}	K_n	T_{12}
Parathion	24	5×10^3	024	14
Malathion	130	1.8×10^2	1.14E-3[b]	16
Diazinon	60	1×10^3	0.072	40
Chlorpyrifos	0.4	6×10^3	0.743	30
Terbufos	5	500	nv	5
Carbaryl	120	300	2.8E-5	10
Carobufuran	351	22	5.2E-5	50
Propoxur	1800	30	1.5E-4	20
Promecarb	91	200	9.1E-3	2

[a]See footnotes in Table for explanation of units.

[b]E-3 = 10^{-1}

جدول (١٠-٣) : كميات وخصائص العديد من مبيدات الحشائش

Compound	Usage[a]	S_w	K_{oc}	K_n	T_{12}
Atrazine	70 – 75	33	100	2.4E-4	60
Metolachlor	60 - 65	530	200	2.4E-3	90
Alachlor	45 – 50	240	170	2.1E-3	15
Cyanazine	30 – 35	170	190	2.1E-3	14
2,4 – D	30 – 35	890	20	8E-7	10
Trifluralin	20 – 25	0.23	8×10^3	1.53	60
Endimethalin	20 – 25	0.027	5×10^3	1.23	90
Glyphosate	15 – 20	9×10^5	2.4×10^5	< 1.4E-7	47
EPTC	10 – 15	344	200	1.62	1

[a]Usage is in 106kg active ingredient used in the US (from Aspelin , 1996).
See footnotes in Tables 1 and 2 for explanation of units.

Kh معيار مفيد عندما يكون استخلاص التربة – الغاز (SGA) خيار عقلانى ومتاح للمعالجة . لقد أشار البحاث Patel , Shah and cheremisinoff (1990) إلى أن Kn للملوث يمكن أن تستخدم للحكم على جدوى نزع الهواء كخيار للمعالجة حيث أن

المـركبات المتطايرة التى تذوب فى الماء تنتقل إل الوسط البخارى (الهواء) والأبخرة يتم اصـطيادها بالتبعية وتتحطم المركبات ذات Kh العالية أكبر من ٣ × ١٠$^{-٣}$ تذعن لسحب الهـواء بينما المركبات ذات Kh المنخفضة تكون فى غاية الصعوبة كى تزال . معاملات الإزالـــة يمكن أن تزداد لحد كبير بواسطة التسخين المسبق للهواء أو زيادة حرارة النظام الشامل .

مـن المصادر الأكثر سهولة للمعلوماتية الخاصة بفقد أبخرة المبيد المؤثرة من التربة أو الماء هى البيانات المتعلقة بالضغط البخارى . الضغط البخارى يمثل ميل المبيد السائل أو الصــلب للتغيير إلى صورة غاز كما فى حالة بخر السوائل أو تسامى المواد الصلبة . المبـيدات ذات الضغط البخارى أكبر من واحد باسكال Pascal (Pa) تكون عالية التطاير جـداً وتميل للتوزيع العريض فى البيئة الشاملة بينما المبيدات ذات الضغوط البخارية أقل مـن واحد باسكال لا تتبخر أو تتبخر ببطء شديد تبعاً لنظام التقسيم الذى وضعه Wania and Mackay (1996) .

الذوبانية فى الماء Water solubility

الذوبانية فى الماء للمبيد (Sw) من الصفات الطبيعية الكيميائية بالغة الأهمية حيث أنهـا تؤثـر على قيم Koc , Kh وتمثيل المبيدات فى التربة . مع المبيدات غير القطبية يمكن القول أنه مع نقص الذوبانية تزداد قيم Koc كما هو الحال مع الجزىء غير القطبى الذى يميل للتوزيع فى المادة العضوية فى التربة . التمثيل البيانى للقيم Log 10 للذوبانية فى مقابل Log 10 Koc لعدد كبير من المبيدات غير القطبية أظهرت علاقة خطية والتى يمكن تمثيلها بشكل أفضل من المعادلة البسيطة التالية :

$$K_{oc} = 3000 / \text{sqrt}(S_w) \qquad (8)$$

حركيات فقد المبيد Kinetics of pesticide

الفقــد الشامل للمبيد فى الأراضى عادة يتبع حركيات المرتبة الأولى حيث أن معدل تحول المبيد يتناسب مع تركيز المبيد .

$$dc / dt = Kc \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

حيث C تمثل تركيز المبيد ، t = الوقت ، K هى ثابت معدل المرتبة الأولى . تكامل المعادلة (9) وإعادة ترتيب معادلة التكامل تعطى :

$$\text{In}\,(Ct / Co) = Kt \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

حـــيث Ct تركيز المبيد عند الوقت Co , t هو التركيز الابتدائى . تمثيل / In (Ct Co) فـــى مقابل t يعطى خط مستقيم والانحدار يساوى K– . من الطرق المفيدة للتعبير عن الانهيار هو نصف فترة الحياة وهو الوقت المطلوب بالاختفاء نصف التركيز .

$$Dt = \ln 2/K = 0.69 / K …….. \qquad (11)$$

القيم التى تحصل من Hornsby , Luauchope & Hernar , 1996 تعبر عن t ½ بالأيـــام . استخدام قيم t ½ من الطرق المناسبة لمقارنة الانهيار بين المواقع المختلفة . نصف فترة الحياة للمبيد فىأراضى الحقل ليست ثابتة . بسبب أنه يختلف تبعاً لنوع الموقع والعديـــد من المتغيرات . التقديرات الحقلية والمعملية فى نفس التربة تميل إلى الاختلاف بشكل واضح حيث أنه فى الحقل تكون نصف فترة الحياة أقصر . (Laskowski et al., 1982) .

العمليات التى تحدث فى التربة Soil processes

العمليـــات التـــى تحدث فى التربة يمكن أن تغير تركيز المبيد بشكل كبير فى الوسط المائـــى . العديد من هذه العمليات يمكن أن تحفز وتكون أساس عملية المعالجة . فى هذا المقام سوف نتناول أكثر العمليات أهمية التى تعمل على جزىء المبيد عند موقع الانسكاب أو موقع النفايات .

التحلل أو الانهيار الضوئى والتطاير Photolysis and volatility

علـــى سطح التربة يؤدى الانهيار الضوئى Photodecomposition والتطاير إلى خفـــض تركيز المبيد . لقد قام الباحث Miller and Donaldson (1994) إلى تلخيص المتغيرات الهامة التى تؤثر على الانهيار الضوئى الطبيعى :

أ – الانهـــيار الضوئى على الأسطح يعتمد على توزيع المبيد بالنسبة لمنطقة الضوء ويحدث فقط خلال عمق ضحل (حوالى ٠,٥ ملليمتر) .

ب– الامتصاص الضوئى والتحلل الضوئى للمبيد يتأثر بواسطة تفاعلات الامتصاص على المادة العضوية فى التربة وبواسطة تكوين الأكسجين النشوء .

ج– انـــتقال المبيدات الذائبة إلى سطح التربة فى الماء المتبخر أو فى أفلام التربة قد يؤدى إلى زيادة كبيرة فى معدل الانهيار الضوئى عند أسطح التربة .

تجـــارب الانهـــيار الضـــوئى فى ضوء الشمس الطبيعى لمركب بنتاكلوروفينول فى الأراضـــى أظهـــرت فقد ٥٥% عندما تحرك البخار المتدفق لأعلى وحرك المبيد لمنطقة الضـــوء . بـــوجه عـــام فإن العمليات التى تنقل المبيد إلى منطقة السطح المشمشة تحت ظـــروف رطـــوبة التربة القريبة من التشبع يتوقع أن تحفز معدل الفقد الفينولى بينما تقلل

التطاير حيث أن الانهيار الضوئى ليس اختيار مسيطر عليه للمعالجة للمبيدات المدفونة فى الأرض إلا أنهــا طــريقة مرضية لإزالة المبيدات من الماء . الإشعاع ذات الطاقة العالية بالأشعة فوق البنفسجية وتكوين الأوزون استخدمت لتحطيم المبيدات فى مياه الصرف .

التطايــر مـــا هــو إلا وظيفة KH ويمكن أن يكون ميكانيكية فقد مؤثرة عند وقت الانسكاب العرضى وبعد وقت قصير منه . لقد تم تضمين هذا الاقتراب للتخلص من بعض المركبات على أساس ميكانيكية النقل خلال الفترة الابتدائية عندما ينسكب المبيد على سطح الأرض . لقــد قــام Glotfelty et al, (1984) بفحــص معدلات التطاير لعدد كبير من المبــيدات التى استخدمت على السطح ووجدوا أن حوالى ٥٠% فقد حدثت خلال ٦ – ٨ ســاعات للهبتاكلور واللندين والترايفلورالين على الأرض الرطبة . لقد كان فقد المبيدات التالية أقل : الاكلور (٢٩% فى ٢٤ يــوم) ، الاترازين (٢,٤% فى ٢٤ يوم ، ٤,٢ – د (٢١% فــى ٥ أيام) ومعدلات تطاير المخلفات السطحية من الأرض الرطبة كان تحت الســيطرة بواسطة طاقة الشمس وحركة المبيد لأعلى خلال الطبقة الضحلة من التربة التى تــم نفاذهــا بواســطة مــ 'دة المستحضــر . معــدلات التطايــر للكلوردان والهبتاكلور والترايفلورالين واللندين تنـفصت بسرعة مع جفاف سطح التربة خلال اليوم . لقد تم عمل نظــام التقسيم تطاير المبيد بناء على ثوابت قانون هنرى (Kh) حيث أن المبيدات يمكن أن توضــع فــى واحد من المراتب الثلاثة (Spencer et al., 1988) . مركبات المرتبة الأولــى (I) لهــا قيم Kh عالية وتتحرك للسطح حيث تتبخر بسرعة – مركبات المرتبة الثالثة (III) ذات قيم Kh منخفضة وذوبانية عالية نسبياً فى الماء . هذه المركبات تتحرك للسطح ولكن البخر يحدث ببطء شديد . مركبات المجموعة الثانية (II) وسط فى السلوك . من يريد مزيد من المعلومات عن تطاير المبيدات الرجوع إلى دراسات Taylo , (1995) . , Taylor and Spencer (1990)

التمثيل الميكروبى Microbial metabolism

التمثــيل الميكروبى من أهم عمليات انهيار المبيدات فى الأراضى وهى تمثل أساس المعالجــة الحــيوية (Bollag , 1982) والظروف فى صالح النمو الميكروبى هى درجة الحــرارة والــرطوبة والمادة العضوية والتهوية وحالة الغذاء ودرجة الحموضة وهى فى صــالح المعالجــة الحــيوية كاختيار للتخلص من مخلفات المبيدات . كما اقترح بواسطة Freshe and Anderson (1983) فــإن معدل التمثيل الميكروبى للمبيدات فى الأراضى ما هى إلا وظيفة ثلاثة متغيرات :

أ – تيسر الكيميائيات للكائنات الدقيقة أو الإنزيمات التى تقوم بهدمها .

ب– كمية هذه الكائنات الدقيقة أو الإنزيمات .

ج- مستوى نشاط هذه الكائنات أو نظم الإنزيمات . لقد حدث تقدم محسوس فى توصيف الكائنات والتفاعلات ونواتج التمثيل والإنزيمات وجينات الهدم المرتبطة بانهيار المبيدات في الأراضى . من سوء الطالع أن الكائنات المهندسة وراثيا عرضة لعوامل الضغط الإيكولوجية فى الأراضى حتى تكون فعالة فى تحفيز المعالجة الحيوية فى ذلك الوقت .

تكوين وحجم المجموع الميكروبى عند موقع التلوث مازال هو العامل المحدد فيما إذا كان الانهيار الحيوى ذات جدوى فى اختيار المعالجة . العديد من البحوث الجارية التى تثق فى المعالجة الحيوية توجه ناحية تحفيز مجاميع الكائنات الدقيقة المتوطنة . التنشيط الحيوى (إضافة مصادر كربون ونتروجين) والإنماء الحيوى الذاتى Bioaugmentation (إضافة كائنات دقيقة هادمة مختارة) قد درست باستفاضة كطرق لتحفيز مجاميع الميكروبات المتوطنة . التهوية الحيوية والرش طريقتان استخدمتا لتزويد مجتمع الميكروبات فى التربة بالأكسجين فى المواقع ذات التلوث المتوسط . إضافة النتروجين والمغذيات والكربون العضوى والكائنات الدقيقة والأكسجين وحده أو فى المخلوط قد فحصت كطرق لتنشيط مجموع الميكروبات المتوطنة لهدم المبيدات .

الانجراف السطحى Surface Ran - off

لقد خلص الباحثان Burgoa and Wauchope (1995) بعد استرجاع البيانات عن انجراف المبيدات إلى تلخيص الموضوع فى أربعة نواحى عامة :

١- فقد المبيد بالانجراف فى العادة يكون أقل من ٥% من الكمية التى استخدمت حتى تحت أسوأ الظروف .

٢- وقت العاصفة عامل محدد لتأثيرات الانجراف - سقوط المطر الغزير فور استخدام المبيد يؤدى إلى حدوث تركيزات أكبر من المبيد فى المياه السطحية .

٣- طريقة الاستخلاص والمستحضر من العوامل الهامة . المبيدات التى تستخدم فى التربة تكون أقل ميلاً للحركة أفقياً على الأرض عما هو الحال مع الاستخدامات المباشرة على المجموع الخضرى أو على سطح التربة .

٤- معظم المبيد يحمل فى الوسط المائى فيما عدا المبيدات المرتبطة بشدة . الرواسب تمثل جزء صغير من الانجراف حتى فى حالة العواصف الشديدة حيث أن معظم المبيد المفقود يكون فى الوسط المائى.

لقد تمت الإشارة إلى أن هذه التعميمات تنطبق على الاستخدامات الزراعية العادية فى مدى أقل من ١ - ٢,٥ جزء فى المليون لكل شريحة خط واحد هكتار . مع التركيزات الزائدة فإن ديناميكية الانجراف قد تكون مختلفة عما هو الحال مع الاستخدامات التقليدية

حـيث أن تأثيرات المستحضر وقيمة Kd المنخفضة مع التركيزات العالية فى العادة أدت إلـى الاقتـراح أن الفقد بالانجراف يكون عالياً في بعض المواقف . لأغراض المعالجة يكون من الأهمية التحرك السريع لاحتواء النفايات لمنع الانجراف السطحى المكثف .

التسرب أو الغسيل Leaching

التسـرب ميكانيكية نقل هامة عند أى موقع للتخلص من النفايات . مع المبيدات فإن التسرب تحت ظروف حقلية معينة يمكن أن يكون مؤثر . كقاعدة عامة فإن محتوى المادة العضـوية والمجمـوع الميكروبى ومعدل انهيار المبيد فى العادة تتناقص مع زيادة عمق التربة . نتيجة لذلك فإن ادمصاص المبيدات ومدى تحولاتها بواسطة الميكروبات تتناقص كلمـا زاد عمـق التربة . بالتتابع فإن المبيدات التى تتسرب فيما تحت سطح التربة النشط ميكـروبيولوجيا تكـون قابلـة بوجه خاص لتسرب لاحق أكبر . حركة المبيدات الرأسية المكـثفة خـلال طبقة الفادوز وفى النهاية فى الماء الأرضى تحدث تأثيرات خطيرة على صحة الإنسان . البحوث المكثفة على تلوث الماء الأرضى بالمبيدات والنمذجة على امتداد الحقبتان فى الماضى أدت إلى الحصول على كم كبير من الدراسات المرجعية عن التسرب .

كمـا نوقش بواسطة Jarvis , Bergstrom and Brown (1995) تأكد أن انسياب الكـتلة (حركة الهواء الرأسية التى تغير درجة الحرارة Advection) والانتشار تحكم انـتقال المبـيدات فـى الأراضى . انسياب الكتلة يشير إلى نقل المبيد مع تيارات الحمل الحـرارى Convective المذابة فى الماء المنساب وتكون أسرع من الانتشار . الصورة العامة لمعادلة للنقل الأفقى – الانتشار وحيد البعد فى مادة التربة المتجانسة هى :

$$\partial C / \partial x = D_x \, \partial^2 C / \partial x^2 - Vx \, \partial C / \partial x \qquad (12)$$

حيث C تمثل تركيز المبيد ، Dx تمثل معامل الانتشار الديناميكى المائى ، Vx تمثل متوسـط سـرع المـاء فـى المسام . المعادلة (12) يمكن أن تحور كى تشمل مكونات الادمصاص والانهيار لفقد المبيد Miller and Weber , (1984) :

$$\partial C / \partial x \quad \underset{\text{(dispersion)}}{D_x \, \partial^2 C / \partial x^2} - \underset{\text{(advection)}}{V_x \, \partial C / \partial x} - \underset{\text{(sorption)}}{Pb \, \partial S / \theta_v \partial t} + \underset{\text{(degradation)}}{\partial C / \partial t} \qquad (13)$$

حيث Pb تمثل الكثافة الظاهرية للتربة ، θv تمثل المحتوى الحجمى لماء التربة ، S تمـثل كمـية المبـيد المدمص لكل وحدة وزن التربة . لقد استخدمت صورة مبسطة من المعادلة (13) للتنبؤ بتسرب المبيد فى الحقل (Rao , Davidson and Hammond , 1976) :

$$I = D_x \, \theta_{tc} \, (1 + pb \, Kd / \theta_{tc}) \qquad (14)$$

حيث θtc تمثل متوسط محتوى التربة من الماء عند السعة الحقلية ، Kd تمثل معامل ادمصاص المبيد ، I تمثل كمية الماء المطلوب للدفع الاحلالى للمبيد من سطح التربة إلى العمق المطلوب . هذا ولو أن المعادلة (14) لا تأخذ فى الاعتبار النقل العرضى تحت الظروف الفعلية للحقل حيث المبيدات تتسرب لأعماق تربة قليلة عما هو الحال مع التنبؤ من خلال نماذج الانسياب المدفوع التقليدى . كمثال ما وجده الباحثان Nash and Helling (1990) من أن كمية وعمق تسرب المبيد يزداد كثيراً عن العمق المتوقع من نموذج التسرب بالانسياب بالمدفوع الذى مثل بواسطة Rao , Davidson and Hammond (1976) .

المسار الذى تتحرك فيه الماء / الملوث إلى أسفل فى التربة ذات أهمية فى تقييم تركيز المبيد عند موقع الانسياب . فى الحقل فإن الماء نادراً ما يتحرك بشكل متجانس فى التربة لأسفل . فى الغالب فإن الماء يتحرك خلال المسام الكبيرة و / أو مسارات الانسياب المتميزة . الانسياب المفضل أو المتميز فى العادة يشير إلى انسياب الماء خلال المناطق ذات التوصيل المحلى العالى فى بروفيل الأرض . الانسياب خلال المسام الكبيرة يحدث بسبب ميل الماء المترشح إلى الثقوب لأسفل فى الانسياب المفضل الناتج من الشقوق والتصدعات وقنوات الجذور المتحللة وحفر ديدان الأرض . دراسات التسرب فى الحقل باستخدام الصبغات أجريت للوقوف على الحركة خلال عدد كبير من الأراضى وأظهرت بوضوح حدوث قنوات مكثفة (Flury et al.,1994) . لقد أظهرت ذلك بوضوح أن هذا التوزيع غير المتجانس للمركب يكون بسبب ميل الماء المنساب إلى المرور خلال الممرات الجانبية فى أكثر من كتلة التربة . القنوات الجانبية فى غاية الأهمية مع المبيدات وتؤدى إلى انتقال مبكر وسريع للمبيدات بواسطة المسارات المتميزة . ميل المبيد / الماء للتحرك فى الممرات الجانبية فى مادة التربة يؤدى إلى تباينات مكانية كبيرة جداً وهذه تجعل من الصعوبة البالغة قياس تركيزات المبيد من المراكز الرأسية للتربة . من المصادر الكبرى للخطأ المحتمل خلال تقييم الموقع ما يتمثل فى جمع وتمثيل العينات المركزية لتقدير تركيز الملوث .

خصائص المبيد Pesticide properties

الخصائص الكيميائية للمبيدات تحديد مسكها وتحولها أو انتقالها فى الأراضى والمعرفة عن هذه الخصائص ضرورى فى تحديد الحل المناسب للمعالجة . لقد تم عمل عدد من قواعد البيانات وبعضها مجهزة بالحاسب الآلى عن معظم الخصائص الهامة لعدد كبير من المبيدات . مع تاريخية قاعدة البيانات وتطورها تحت التوصية بالتفسير البيئى للثوابت الطبيعية وتم نشر ملخص للخصائص بواسطة Hornsby , Wauchope and Berner (1996) . هذا الكتاب مصحوب بقرص كمبيوتر ٣,٥ بوصة تعطى ستة خصائص لعدد ٣٣٥ مركب وجدت فى التذييل A . خصائص المبيد على الحاسب الآلى

تـم تطويـرها بواسطة خدمات البحوث الزراعية بوزارة الزراعة الأمريكية وهو امتداد لتجمـيع Hornsby et al., (1966) وتتضمن مواقع لعدد ١٨ من الخصائص لعدد ٣٢٦ مبـيدات . يتم تحديث قاعدة البيانات على الحاسب الآلى على فترات ويمكن الرجوع إليها على قاعدة المعلومات على الموقع : http://arsusda.gov/pppb.html . لقد تم تطوير قاعـدة المعلـومات أوليا لتساعد مستخدمى النماذج فى مجهوداتها لعمل تقديرات عقلانية لتسـرب المبـيد فـى المـاء الأرضى . تضمين بيانات التوكسيكولوجى وتقديرات تقويم المخاطر أن قاعدة المعلومات هذه تحت اعتبارات.

أى مبـيد يسـتخدم بكثافة سيكون له سلسلة كبيرة من الخصائص . إذا لم تكن هناك خصـائص طبيعـية خاصة لمبيد خاص قام Fisk (1995) بعمل ووضع طرق بناء على الارتباطات بين الخصائص والمعادلات الأساسية المقبولة عن الكيمياء الطبيعية واستخدام ثـوابت التجـزىء والطرق الإحصائية التى تستخدم أساسيات نظرية غير واضحة ولكن مدخلات وإحصائيات لتقدير عدد كبير من الخصائص الطبيعية الكيميائية للمبيد .

بعض المبيدات الخاصة ذات الاهتمامات الخاصة

المبيدات الحشرية من الايدروكربونات الكلورينية

مـن الأقسـام الكبـرى الأولـى للمبـيدات المخلقـة هـى المبيدات الحشرية من الايدروكـربونات الكلورينية . من أفضل التجميعات للدراسات المرجعية تلك التى أعدت بواسطة Brooks (1997) عن تخليق وخصائص هذه المبيدات الحشرية . مركبات الددت والالدرين والديلدرين والاندرين والهبتاكلور والكلوروان وغيرها تمثل هذه المجموعة . قيم العـوامل Sw , Koc , Kh , t ½ للعديد من المبيدات الحشرية الايدروكربونية الكلورينية موضحة فى الجدول (١٠-١) .

هذه هى معظم المبيدات غير الذائبة والثابتة والتى يتوقع أن تدمص بشدة على المادة العضوية فى التربة. فى الحقيقة فإن القيم المنخفضة للعوامل Sw والمرتفعة Koc والثبات الطـويل مرتبط ببعضها وحيث أنها تدمص بشدة على التربة يصعب على الكائنات الدقيقة أن تقوم بهدمها . مدى ثابت الددت وصل إلى ١ – ١٥ سنة ولكن التقديرات تختلف بشكل عـريض اعـتماداً علـى المتغيـرات . الاستثناء عن القاعدة العامة للدوام لهذا القسم من المبـيدات الحشـرية هو التوكسافين . التوكسافين هو مخلوط معقد من ٢٠٠ مركب على الأقـل بسـبب حقـيقة أنهـا تخلق برنسطة الكافين الكلورينى المشتق من زيوت قطران الصنوبر .

الكشـف الواسـع عن مخلفات المبيدات الحشرية من الايدركربونات الكلورينية فى الأحـياء البـرية أدى على شطب معظم استخدامات هذه المبيدات الحشرية الكلورينية فى الـولايات المـتحدة الأمـريكية ومنها الالدرين / ديلدرين (١٩٧٤) ، BHC (1976) ،

كلـوردان / هبـتاكلور (١٩٨٠) ، ددت (١٩٨٢) ، لندين (١٩٨٤) ، ستروبان (١٩٧٦) والتوكسـافين (١٩٨٢) . العديد من الأرطال لهذه المبيدات الحشرية استخدمت على امتداد ٢٠ – ٣٠ سـنة . معالجـة الأراضى والماء التى تحتوى على هذه المبيدات الثابتة تمثل أنواع من التحديات .

المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية والمثيل كرباماات

أقسـام المبـيدات الحشـرية الفوسفورية العضوية والمثيل كاربامات كانت ومازالت تسـتخدم على نطاق واسع فى الزراعة وبرامج الصحة العامة . العديد من خصائص هذه المـركبات موضحة فى الجدول .... مقارنة الايدروكربونات الكلورينية فإن المبيدات الفوسفورية العضوية والميثيل كاربامات أقل ثباتا لحد كبير فى التربة. هذه المركبات أكثر سمية على الإنسان عن الأقسام الأخرى من المبيدات . كمثال فإن الجرعة القاتلة النصفية LD50 عن طريق الفم للباراثيون تساوى ٦ – ١٢ مللجم كجم-١ مقارنة بالددت ١٠٠ – ٤٠٠ مللجم كجم-١ يجب اتخاذ الحيطة عند المواقع الملوثة ببعض من هذه المبيدات لتقليل التعرض الأدمى .

مبيدات الحشائش Herbicides

بيـنما تسود المبيدات الحشرية السوق الاقتصادى من حيث الكمية المنتجة والمباعة خـلال الخمسينات والستينيات فإن مبيدات الحشائش العضوية تقع على صدارة المجموعة مـنذ ذلـك الـوقت . العدد الكبير من أقسام مبيدات الحشائش تمثل عائلة أكر تعقيداً من المـركبات يـوجد ما يقارب ١٠ – ١٢ من الأقسام الكبرى للمواد القاتلة للحشائش والتى تستخدم فى وقاية المزروعات .

الجـدول (١٠-٣) توضح أن تسعة مبيدات حشائش كبرى تمثل مدى واسع من قيم Kh , Koc , Sw ولكـن لها مدى متوسط من الثبات بمتوسط نصف فترة حياة ½ t ٣٦ يـوم . المـركب جليفوسـات هو ملح الأيزوبروبيل أمين للمركب ن – (فوسفوفومثيل) جلايسـيين . هـذا المبيد شديد الذوبان فى الماء حيث أنه يدمص بسرعة وبشدة بواسطة سطوح الطين المشحونة سلبياً ومن المحتمل أن تكون بواسطة نفس القوى حيث أنها ترتبط على الطين وليس على المادة العضوية . الجليفوسات المرتبط فى صورة غير متحركة فى الأراضى ولها ضغط بخارى غير مقاس . بسبب الاستخدام المكثف للأترازين والالاكلور ثم الكشف عنها فى الماء الأرضى .

نماذج المعالجة Remediation models

نمـاذج تسرب المبيد تلعب دوراً متزايداً فى إدارة التعامل وبحوث المبيدات . لمزيد من الدراسات المرجعية المختارة عن تكنولوجيا النمذجة يمكن الرجوع لمراجع Jarvis , Bergstrom and Bravn (1995) . لقـد اسـتخدمت عملـيات تفاعـل منطقة الفادوز

(VIP) والـنموذج الرياضـــى اســتخدمت بواسطة (1988) McClean et al., لترتيب مـــراتب القدرة على التسرب وتطاير ثمانية مبيدات كلورينية وفوسفورية عضوية كوسيلة ممكـــنة لتقيـــيم إمكانـــية إجراء المعالجة . VIP طورت فى الأصل لتقييم مصير المواد الخطرة فى المنطقة غير المشبعة من التربة لمعاملة الأرض الملوثة بالزيت . لقد تم فحص تواجد مبيدات دايسلفوتون والفورات والمثيل براثيون والباراثيون والالدرين والاندوسلفان ، هبـــتاكلور والتوكسافين فى دراسة McClean لقد أجريت دراسات فى التربة دراسات فى التـــربة الـــرملية بمـــنطقة كـــيدمان لقياس نصف فترات الحياة t½ , Kd , Kh . لقد تنبأ الـــنموذج بعـــدم حـــدوث هجرة مؤثرة للماء الأرضى أو الهواء . لقد تنبأ النموذج كذلك بحدوث بعض الفقد للتوكسافين بسبب التطاير .

REFERENCES

Alexander, M. (1980). Biodegradation of chemicals of environmental concern. Science, 211, 132-138.

Aspelin, A. (1996). Pesticide industry sales and usage: 1994 and 1995 market estimates. U.S. EPA No. 733-K-96-001, Washington, DC.

Brooks, G.T., (1977). Chlorinated insecticides: retrospective and propective. ACS Symp. Ser., No. 37, American chemical Society, Washington, DC, pp. 1-20.

Curtis, C.R. (1995). The public and pesticides: exploring the interface, Natl. Agric. Pestic. Impact Assesment Prog, U.S. Dept., Agric., Washington, DC, 95 pp.

Donaldson, S.g. and Miller, G.C. (1997). Transport and photolysis of pentachlorophenol in soils subject to evaporating water. J. Environ. Qual., 26, 402-409.

EPA (1991). The superfund program: ten years of progress, EPA/540/8-91/003. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, 97 pp.

Flury, M., fluhler, H., Jury, W.A. and Leuenberger, J. (1994). Susceptibility of soils to preferential flow of water: a field study. Water Resources Res., 30, 1945-1954.

Ghodrati, M. and Jury, W.a. (1990). A study of using dyes to characterize preferential flow of water. Soil Sci. am., 54, 1558-1563.

Guth, J.A. (1983). Untersuchungen zum Verhalten von Pflanzenschutz-mittelm 1 im Bofden. Bull. Bodenkundliche ges. Schweiz (BDS), 7, 23-33.

Hamaker, J.W. and Thompson, J.M. (1972). Adorption. In: Organic Chemicals in the Soil Environment (es. C.L.A Goring and J.W. Hamaker), Ch. 2, Marcel Dekker, New York, pp 49-144.

Hornsby, A.G., Wauchope, R.D. and Herner A.e. (1996). Pesticide Properties in the Environment. Springer, New York, 237 pp.

Isensee, A.R., Nash, R.G. and Helling, C.S. (1990). Effect of conventional vs. no tillage on pesticide leaching to shallow groundwater. J. environ. Qual. 19, 434-440.

Karickhoff, SW. (1981). Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. Chemosphere, 10, 833-846.

Krueger, R.f. and Seiber, J.N. (1984). Treatment and disposal of pesticide wastes. ACS Sym0. ser. No. 259, American Chemical Society, Washington. DC, 368 pp.

Long, T. (1987). Groundwater contamination in the vicinity of agrichemical mixing and loading facilities, Proc. 16th Ann. Energy Natl. Resour. Conf. nov. 1987, Chicago, Il, pp. 133-148.

Macdonald, J.A. and Kavanaugh, M.C. (1994). Restoring contaminated groundwater: an achieveable goal? Environ. Sci. technol., 28, 363-368.

Mulbry, W. and Kearney, P.C. (1991). Degradation of pesticides by micro-organisms and the potential for genetic manipulation Crop Protection 10, 334-346. Butterworth-Heinmann.

Noble, A. (1993). Partition coefficients (*n*-octanot-water) for pesticides. J. chromatography, 462, 3-14.

Patel, Y.B., Shah, M.K. and Cheremisinoff, P.N. (1990). Methods of site remediatyion, Pollut. Eng., Nov. pp. 58-66.

Rice, C.P., Chernyak, S.M. and McConnell, L.L. (1997). Henry's Law constants for pesticides measured as a function of temperature and salinity. J. Agric. Food chem., 45, 2291-2298.

Sicbaldi, F. and Del Re, A.M. (1993). Relationships of pe3sticide octanol/ water coefficients to their physiochemical properties. Rev. environ. Contam. Toxicol., 133, 59-89.

Steverson, E.M. (1991). Provoking a firestorm: waste incineration, En viron. Sci. technol. 25, 1808-1814.

Tan, K.H. (1993). Principles of Soil chemistry. Marcel Dekker, New York, 362 pp.

Tortenson, N.T.L. (1987). Microbial decomposition of herbicides in soil In : Progress in Pesticide Biochemistry and Toxicology (eds D.H. Hutson and T.R. Roberts), vol. 6. willey, Chickester, pp. 249-266.

USDA – Economic Research Serice (1997). Agricultural Resources and Environmental Indicators, 1996-97. Agriculture Handbook No. 712, U.S. Dept. of Agric., Washington, Dc.

Wania, F. and Mackay, D. (1996). Tracking the distribution of persistent organic pollutants. Environ. Sci. technol., 30, 390-396.

Woodward, R.E. and Hartely, J.N. (1990). Soil remediation techniques at uncontrolled hazardsous waste sites: Critical review discussion papers. J. Air Waste Manage. Assoc., 40, 1232-1240.

ثانيا : التكوين والانهيار الحيوى لملوثات الهواء

عدم الامتنان الكبير لدور الكائنات الدقيقة يرتبط بدورها فى التخليق وتحطيم ملوثات الهـواء . هـذا الموضوع فى الغالب لا يتضمن فى اعتبارات الانهيار الحيوى ولكن من المناسـب تضـمينه مـع المواد السامة العضوية . بالإضافة إلى ذلك فإنه مع إنتاج مواد متطايـرة ضـارة علـى الإنسان والحيوانات والنباتات أو الغلاف الحيوى بوجه عام فإن الكائـنات الدقيقة تعمل بأسلوب مناظر للتحولات التى ينظر اليها بشيوع على أنها عمليات تنشيط .

ملـوثات الهـواء التـي تكونها أو تحطمها الكائنات الدقيقة قد تكون هامة فى منطقة التروبوسفير والاستراتوسفير أو كلاهما . طبقة التروبوسفير تمتد لأعلى من سطح الأرض إلـى ارتفـاع ٨ وحتـى ١٢ كيلومتر وهى المنطقة التى تتناقص فيها الحرارة مع زيادة الارتفاع . أعلى من هذه المنطقة توجد طبقة الاستراتوسفير والتى فيها ترتفع الحرارة مع زيادة الارتفاع . المنطقة عند قمة التروبوسفير تعرف بطبقة تروبوبوز .

ملـوثات الهواء تتكون أو تنهار بواسطة الكائنات الدقيقة قد يكون لها واحد أو أكثر من التأثيرات :

أ – الـبعض قد يساهم فى سخونة الكرة الأرضية وهو التغير الذى يكون له تتابعات مدمرة . هذه الظاهرة تعرف بتأثير الصوبة الزراعية Greenhouse effect .

ب– الـبعض مثل أكسيد النيتروز (N_2O) قد يصل إلى طبقة الستراتوسفير وعندها يشـترك فـى سلاسـل من التفاعلات التى تؤدى إلى تحطيم أوزون O_3 طبقة الاستراتوسـفير . فقد الأوزون يؤدى إلى عدد من التأثيرات المدمرة وفى جزء مـنها بسبب أن الأوزون يقلل كمية الأشعة فوق البنفسجية UV التى تصل إلى سـطح الأرض . النتـيجة تتمثل فى زيادة ضوء الأشعة UV والتى تؤدى إلى زيـادة فى سرطان الجلد فى الإنسان وكما نوقش بعد فإن النشاط الميكروبى فى التربة هو من العوامل الكبرى غير المباشرة التى تسبب سرطان الجلد . الزيادة فى تدفق الأشعة فوق البنفسجية إلى سطح الأرض يؤدى إلى تأثيرات ضارة على حياة النبات .

ج– بعـض ملوثات الهواء تزيد من مستويات الأوزون فى التروبوسفير وهذا التغير ذات تأثيـرات محسوسـة . الايدروكـربونات المتطايرة وأول أكسيد الكربون وأكاسـيد النتـروجين NOx تتضمن فى هذه العمليات . اكاسيد النتروجين تمثل مجموع أكسيد النتريك (O) وثانى أكسيد النتروجين (NO_2) .

د – العديـد من الغازات (NOx وبعض الايدروكربونات و Co) تتداخل لتكوين الفنجان الضوئى الكيميائى وهو الملوث الرئيسى الذى يؤثر على الإنسان خاصة فى المناطق الحضرية .

هـ– علـى المسـتوى المحلى بعض الملوثات تكون بغيضة Obnoxious بسبب رائحتها الكريهة .

و – بعـض الملوثات مثل NOx ضارة على النباتات والتى تضار فى الغالب حتى عند التركيزات القليلة نسبياً التى توجد فى الغلاف الجوى .

س– القليل من الملوثات تشترك فى التفاعلات الكيميائية والتى بدورها يكون لها ستابعات كبرى . كمثال فإن المنتج الميكروبى الذى يؤثر على تركيزات قواعد الايدروكسيل (OH).ذات أهمية كبرى لأن OH تؤثر على سلوك وكيمياء المكونات الجوية الأخرى والتى بدورها تؤثر على المناخ أو يكون لها تأثير مباشر على الاحيان .

السبب الأعظم للاهتمام بالتغيرات المناخية يطلق عليها تأثير الصوبة . تستقبل الأرض كمية مهولة من الطاقة الشمسية . هذه الطاقة تتأتى فى الأساس من الإشعاع فى المنطقة المرئية للطيف المغناطيسى الكهربى والذى لا يؤثر على الامتصاص فى الغلاف الجوى . بسبب أن الأرض توجد فى حالة توازن حرارى تقريبا فانه فى الغالب فإن نفس كمية الطاقة تتشعع من الأرض . هذا ولو أن الإشعاع من سطح الأرض يكون فى منطقة الأشعة تحت الحمراء من الطيف . على عكس الإشعاع الساقط فإن الأشعة تحت الحمراء تمتص بشكل فعال فى الغلاف الجوى . امتصاص هذه الأشعة تحت الحمراء فى الغلاف الجوى يؤدى إلى أن سطح الأرض يكون ذات متوسط درجة حرارة حوالى ٣٠°م أعلى عما هو الحال مع عدم وجود الغلاف الجوى بسبب أن الغلاف الجوى يعمل كمصيدة للحرارة كما هو الحال مع الكثير من الصوب المعرضة لضوء الشمس وتعرف الظاهرة الجوية بتأثير الصوبة الخضراء Green house effect .

بعض مكونات الغلاف الجوى ذات تأثير خاص فى امتصاص الأشعة تحت الحمراء : CO_2 , CH_4 , N_2O , O_3 والكلوروفلوروكربون . هذه يطلق عليها غازات الصوبة . فى هذا المقام تعطى أهمية لغازات CO_2 ، CH_4 ، N_2O بسبب دورها الميكروبى فى تكوينها . إذا زادت تركيزات هذه الغازات فإن درجة حرارة الأرض تزداد . الأنشطة الأدمية تنشط العمليات الميكروبية التى تؤدى إلى كميات كبيرة من الميثان والأكاسيد النتروجينية والغازات الأخرى فى الغلاف الجوى .

العديد من التأثيرات تحدث إذا زادت درجة حرارة الأرض بمقدار ١ – ٢°م :

أ – مستوى المحيطات سوف يرتفع نتيجة للتمدد الحرارى للبخار وانصهار بحار الثلج وربما بذوبان بعض أغطية الثلج القطبى . سوف يتأثر عدد مهول من الناس بسبب معيشتهم فى مناطق منخفضة والتى تكون تحت الماء .

ب– الإنتاج الزراعى سوف يتأثر بشكل خطير والزراعة سوف تجرى فى مناطق أكثر بعداً من خط الاستواء .

ج – النظم البيئية الطبيعية يمكن أن تتأثر بشكل خطير . أنواع الأحياء قد تفقد من بعض المناطق الخاصة والغابات قد لا تستمر طويلاً محتفظة بنفس الأنواع أو قد يتم إحلالها بواسطة المراعى .

د – العديـــد من الأرض الرطبة قد تصبح مغمورة بالمياه وتفقد . لقد أجريت العديد مـــن التقديـــرات عن الإسهام النسبى لكل غاز للتأثير الصوبة . هذه التقديرات تبنى على أساس زيادة هذه المركبات فى الغلاف الجوى . ولو أن القيم تختلف لحد ما فإنه تم القبول العـــام بأن الإسهامات النسبية لثانى أكسيد الكربون والميثان وأكاسيد النتروجين تكون فى حدود ٦٠ ، ١٥ ، ٥% على التوالى (Rodhe , 1990) .

علماء الغلاف الجوى يميزون بين مصادر ومغاطس المركبات كل بمفرده . الكائنات الدقيقة تمثل مصادر مختلف مكونات الغلاف الجوى : المصدر الوحيد ، المصدر الأكبر ، المساهم الكبير . فى عدد من الحالات فإنها تعمل كمغاطس كمثال فإنها تكون مسئولة عن إزالـــة المكـــون . تقـــوم بهذا العمل عن طريق التمثيل أو هدم المركب حيث تعمل على تلامســـه مع الأراضى أو المحيطات ومن ثم فإن التداخل بين الهواء والأراضى أو البحار يعتبـــر عامل سيطرة فى الدور النسبى للكائنات الدقيقة كمغاطس . إذا لم يحدث تغير فى التركيـــز فـــى الغلاف الجوى فإن مجموع المصادر والمغاطس تكون متساوية . إذا كانت قـــيمة المصادر أكبر من المغاطس فإن التركيز فى الغلاف الجوى سوف يزداد إذا كانت الانـــبعاثات العالمـــية أصـــغر من المغاطس فإن هذا التركيز سوف ينخفض . الأراضى والمحـــيطات وهى تمثل البيانات التى من خلالها تقوم الكائنات الدقيقة بإسهاماتها الرئيسية لكيمـــياء الغـــلاف الجوى وفى الغالب يكون فى تزامن لكلا المصدر والمغطس لمركبات خاصـــة اعتماداً على الظروف البيئية للنشاط الميكروبى وتركيز الغاز فى الهواء وغيرها من العوامل .

مـــع الأخذ فى الاعتبار المكونات المختلفة للغلاف الجوى يكون من الأهمية التمييز بـــين مراكـــز كبيـــرة من الحضر ، مواقع النشاط الصناعى المكثف ، المناطق الريفية ، والمـــناطق الكبـــرى أو حتـــى الكرة الأرضية . المجموع أو المركز الصناعى قد يكون المصـــدر الكبيـــر للتلوث الصناعى ولكن المغطس قد يكون كبير بما فيه الكفاية بحيث أن التأثيـــر فـــى المناطق الأكبر لا يمكن الكشف عنه . تبادلياً وبسبب مساحة السطح الكبيرة لكـــتلة الأرض والـــبحار فإن تأثير النشاط الميكروبى فى الأراضى والمحيطات قد تحجب التغيرات الخطيرة المرتبطة بالأنشطة الآدمية .

العديـــد مـــن أجـــناس البكتريا والفطريات والطحالب وصفت بأنها تلك التى تنتج أو تستهلك المركبات المعروف عنها الأهمية لملوثات هوائية أو تسبب تغير الغلاف الجوى . هـــذه ليســـت بالضرورة الكائنات التى تقوم بوظائفها فى الطبيعة . عزلات المعامل قد لا تكـــون متوفـــرة فى الطبيعة أو أنها قد تتأثر بالعوامل البيئية بطرق تؤدى إلى تكوين غاز محســـوس أو تحطمه . بالنسبة للأنواع التى تقوم بهدم هذه الغازات فقد لوحظ أن الكائنات التى درست فى المعمل فى العادة تقدم الغازات كوسائط فى تركيزات أعلى كثيراً مما وجد فى الطبيعة ومن الواضح أن هذه الكائنات تعمل مع التركيزات المعتدلة فى الغالب أو دائماً

وهى تختلف عن تلك الشائعة التى استخدمت فى التقييم المعملى . لهذه الأسباب يوجد عدم يقـين محسـوس حـول الأجناس أو حتى الأنواع من الكائنات الدقيقة الهامة فى الانهيار الحيوى أو تكوين هذه المكونات فى الغلاف الجوى .

ثانى أكسيد الكربون

السـبب الكبير للاهتمام بثانى أكسيد الكربون يتمثل فى دوره كغاز للصوبة . ولو أنه غيـر ذات كفاءة مثل الغازات الأخرى على الأساس الجزيئى فى امتصاص الأشعة تحت الحمـراء ومن ثم يساهم فى تأثير الصوبة والزيادة فى تركيزات التى حدثت فى السنوات الحديـثة كانـت كبيـرة جداً مقارنة بالمركبات الأخرى ومن ثم فإن هذه المركبات تمثل الغـازات ذات التأثير المحسوس على تغير المناخ . بالإضافة إلى ذلك فإن التوقعات تشير إلى إسهام هذا الغاز فى سخونة جو الأرض والتى سوف تستمر فى القرن الحالى .

الميـزانية العالمـية التـى تم رصدها للتعامل مع ثانى أكسيد الكربون موضحة فى الجـدول (١٠-٤) . الكائنات الدقيقة تمثل مصادر كبرى لهذا المنتج بسبب أن الكثير من ثانـى أكسيد الكربون التى تتأصل فى التربة تأتى من الانهيار الميكروبى للمادة العضوية والمخلفـات النباتية وأن الجزء الأكبر الذى ينبثق مع مياه البحار يتأتى من تنفس الطحالب وكـذلك الانهـيار الحـيوى بواسطة الأنواع عضوية التغذية . لقد لوحظ أن أكثر من ١٠ أضـعاف ثانـى أكسـيد الكربون تنتج بواسطة الميكروبات عما هو الحال مع الناتج من احتـراق الفحم وغيره من الوقود الحفرى . هذا ولو أنه بسبب أن احتراق الوقود الحجرى يعتبر مدخل إضافى لما افترض أنه متوازن بناء على المصادر والمغاطس الطبيعية تكون متسـاوية ، لـذلك فإن الإسهام الأدمى يتمثل اضطراب التغيرات المناخية الكبيرة . الدور الـناتج للكائنات الدقيقة كمغاطس لثانى أكسيد الكربون مؤكد كما فى الجدول (١٠-٤) من كمية CO_2 التى تم تثبيتها بواسطة الكائنات الحية .

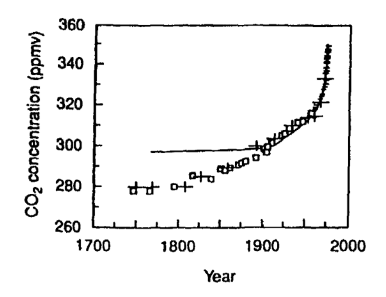
جدول (١٠-٤) : الميزانية العالمية لثانى أكسيد الكربون

Contribution	Kg C x 10^9 / year
Sources	
Oceans	105,000
Land (microbial degradation)	68,000
Fossil fuel combustion	6,000
Sinks	
Oceans , gross (algal photosynthesis)	92,000 – 108,000
Land , net[b]	60,000

[a]From schlessinger (1995) and Wuebbles and Edmonds (1991).

[b]Difference between CO2 fixed and respired by higher plants .

زيـــادة ثانـــى أكسيد الكربون واضحة كما فى بيانات الشكل (١٠-١) . فى القرنين الأخيــرين زادت التركيـــزات مــن ٢٨٠ إلى ٣٥٥ جزء فى المليون على أساس حجمى PPMV أو ميكروليتر لكل لتر . البيانات عن الغلاف الجوى فى السنوات الماضية تأتت مــن تحليل فقاعات الهواء فى أكواب الثلج فى الأرض الخضراء والقطب الشمالى والتى عــزلت مــن الهواء المحيط حيث أن الفقاعات تتكون . الارتفاع الواضح فى الكميات فى الغــلاف الجــوى تكــون مــتوازية ويفترض إسهامها فى الحرق الأدمى للوقود الحفرى والتصحر والتغير فى استخدامات الأرض . التغيرات فى استغلال الأرض أدت إلى تحطيم مكثف بواسطة الكائنات الدقيقة للمادة العضوية فى الأراضى .



شــكل (١٠-١) : التغيــر فــى تركيــز ثانـــى أكسيد الكربون مع الوقت . مأخوذة من (Kammen and Marino, 1993)

لإدراك كمــية وقــيمة انفراد ثانى أكسيد الكربون بواسطة الانهيار الميكروبى للمادة العضــوية فى التربة يكون من الضرورى أن تأخذ فى الاعتبار أن الأراضى تحتوى على (مع استخدام نفس الوحدات الموجودة فى الجدول ١٠ – ٤) ١,٦٠٠,٠٠٠ × ١٠[٩] كجم من الكربون . لقد اقترحت الحسابات أن ٧٦,٥٠٠ كجم من هذا الكربون يحدث له معدنة كــل سنة مع كثير من ثانى أكسيد الكربون . هذا يأتى من العمليات الميكروبية والبعض يأتـــى من تنفس الجذور . عند الاتزان سوف تعود كمية متساوية من ثانى أكسيد الكربون للتـــربة وتقريباً جميعها تحدث بواسطة البناء الضوئى للنباتات الراقية . هذا ولو أن الكثير مـــن العمليات الزراعية المكثفة وميكنة الزراعة التى حدثت فى أواخر القرن الثامن عشر كانـــت مصحوبة بتحويل الأراضى البكر إلى أرض زراعية لأسباب لم تتأكد بشكل كامل فـــإن زراعـــة الأرض البكر كانت مصحوبة باختفاء كثيف للمادة العضوية فى الأراضى

وكان الفقد يتراوح من ٢٠ إلى ٤٠% وأحيانا أكثر . الخفض يكون سريعاً فى البداية وبعد ذلــك يكــون تتابع الاختفاء قليل وفى الغالب بعد ٢٠ سنة من الزراعة . سبب الاختفاء : الانهيار الميكروبى للمادة العضوية التى لم تكن متاحة من قبل . فى الفترة ما بين ١٨٥٠ و ١٩٨٠ حــدث نقــص أو خفض فى محتوى الكربون فى الأراضى بحوالى ٤٠٠٠٠ × ١٠^٩ كجــم . بالإضافة إلى ذلك فإن نظم التغير فى استخدام الأرض كانت مرتبطة بكثير مــن الزراعة الكثيفة والمكثفة مما أدى إلى فقد ميكروبى للمادة النباتية التى كانت موجودة فــى الســابق على الأرض والحرق المتعمد لكثير من الكتلة الحيوية النباتية وقد ساهمت بحوالــى ٨٠٠٠٠ × ١٠^٩ كجــم مــن الكربون . الكثير من ثانى أكسيد الكربون هذا من التغيــرات فــى اســتخدام الأرض حدث فى المنطقة المعتدلة فى الفترة بعد ١٨٥٠ ولكن الإســهام مــن المناطق الاستوائية أدى إل زيادة الغاز فى الغلاف الجوى بسبب أن ثانى أكسيد الكربون يذوب فى كميات كبيرة من مياه البحار والكتلة الحيوية فى بعض البيئات قد تزداد .

لقــد تأكد أن الانهيار الميكروبى هو المساهم الأكبر لثانى أكسيد الكربون فى الغلاف الجوى ومن ثم يجب أن تؤخذ الكائنات الدقيقة فى الاعتبار كمصدر رئيسى لتأثير الصوبة. هــذا ولو أن دورها قبل ١٨٥٠ كان متوازناً بواسطة معدل إعادة الكربون من ثانى أكسيد الكــربون إلى الغلاف الحيوى بواسطة العمليات الطبيعية . الزيادة الجارية فى ثانى أكسيد الكــربون فــى الغــلاف الجوى تتمثل وبدرجة كبيرة من احتراق الوقود الحفرى وبسبب الــتحورات التى حدثت فى استخدام الأرض فإنه مازال ينفرد من ١١٠٠ إلى ٣٣٠٠ كجم مــن الكربون إضافيا إلى الغلاف الجوى كل سنة وكذلك التغيرات فى استخدام الأراضــى الاستوائية (Houghton , (1995.

الميثان

الميثان مؤثر وذات أهمية لأسباب عديدة . بعد ثانى أكسيد الكربون يجيء الميثان من حيث الأهمية كغاز الصوبة . على أساس التركيب الجزيئى فإن الميثان أكثر فعالية بمقدار ٢٥ – ٣٠ مــرة فــى امتصاص الأشعة تحت الحمراء ومن ثم يكون غاز أكثر تأثيرا فى الصــوبة ولكــن انفراد الكميات الأكبر من ثانى أكسيد الكربون تجعل الميثان فى المرتبة الثانــية بعــد ثانــى أكســيد الكــربون . الميــثان يتفاعل فى طبقة التروبوسفير وطبقة الاستراتوســفير الدنيا لإنتاج الأوزون O_3 حيث أنه يحطم O_3 فى الاستراتوسفير العليا . الــزيادة فــى تركيــز الميــثان CH4 فــى الغلاف الجوى تؤدى إلى النقص فى شقوق الايدروكســيل OH وهــى التــى تشترك فى عدد من العمليات الهامة فى كيمياء الغلاف الجوى . بالإضافة إلى ذلك فإن الميثان يتكسر فى التروبوسفير مكوناً ثانى أكسيد الكربون وهو نفسه ملوث هام .

أكثـــر مـــن نصف كمية الميثان التى تصل للغلاف الجوى ما هى إلا ناتج الكائنات الدقيقة (جدول ١٠ – ٥) بسبب عدم اليقين عن الكمية المنبعثة لا يكون فى الإمكان تحديد النســبة المــئوية التى تنتج من الميكروبات ولكن القيم الموجودة تظهر بوضوح أن ثلاثة أربـــاع الميـــثان تنشأ كمنتج نهائى للتمثيل الميكروبى فى المجترات والأراضـى المغمورة بالماء لزراعة الأرز والمستنقعات والأراضى المبلولة والمقالب حيث تقوم الكائنات الدقيقة الـــلا هوائية بهدم مخلفات النباتات وغيرها من المواد العضوية . ولو أن الغاز ينتج بشكل كبيـــر بواســـطة الكائـــنات الدقيقة فإن الكثير من هذا النشاط خاصة الزيادة فى السنوات الأخيرة ترتبط بالأفعال والإجراءات الآدمية .

جدول (١٠–٥) : الميزانية العالمية للميثان

Contribution	Kg x 10^9 / year		
	Ref 1	Ref 2	Others
Sources			
Microbial			
Ruminants	80 ± 20	80 – 100	
Wetlands	130 ± 70	120 – 200	109[b]
Rice paddies	95	70 – 170	
Termites	10 ± 5	25 – 150	
Landfill	50 ± 25		
Oceans		1 – 20	
Tundra		1 – 5	
Other		23 – 80	
Nonmicrobial			
Biomass burning	30 ± 15	10 – 40	
Gas and oil production and transport	70 ± 40	10 – 20	
Coal mining	35 ± 10	10 – 35	
Solid waste	20	5 – 70	
Sinks	.		
Atmospheric reactions	450 ± 10		
Soil, microbial degradation	30 ± 25		29[c]

[a]Frm Lelieveld et al., (1993) and Topp and Pattey (1997) (Ref. 1) and from Tyler (1991) (Ref.2).

[b]Bartlett and Harriss (1993) .

[c]Dorr et al., (1993) .

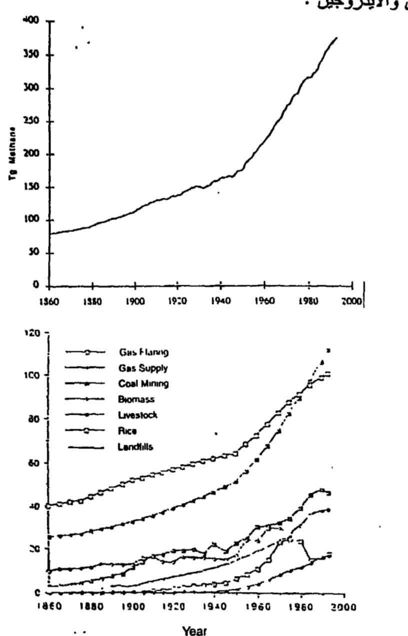
تحليل عينات مراكز الثلج والغلاف الجوى الحالى أظهرت حدوث تغيرات درامية فى تركيــزات الميــثان . الغلاف الجوى فى الفترة 1500 AD كانت تحتوى ما يقارب ٠,٧ جــزء فى المليون حجمى PPMV وأن بعض ١٠ × ١٠^٩ كجم تكونت كل سنة بواسطة الكائـنات الدقيقة اللا هوائية . على العكس يحتوى الغلاف الجوى الحديث ١,٧ PPMV والبـيانات الموجودة فى الجدول (١٠ – ٥) أدت إلى الاقتراح بانبعاثات ميكروبية تقارب ٣٥٠ × ١٠^٩ كجم . معدل الانبعاث زاد بشكل ملحوظ فى السنوات الحديثة كما هو واضح فــى الشــكل (١٠ – ٢) . جــزء كبير من هذه الزيادة يرجع إلى أن مساحات كبيرة من الأرض زرعت بواسطة الأنهار ومن الزيادة المستمرة فى أعداد الأبقار وكثير من مقالب الـنفايات (جميعها ترتبط بالنشاط الميكروبى لإنتاج الميثان) وغيرها من الأسباب . زيادة الانــبعاثات ستؤدى فى النهايةإلى ارتفاع الميثان بسبب الأنشطة الآدمية وقد تأكد ذلك مع بداية القرن العشرين والذى تواكب مع زيادة ٢,٧ مرة فى أعداد الأبقار ومضاعفة المساحة المــزروعة فــى الأرز فى ذلك الحين (Khali and Rasmusser , 1993) . الزيادة أصبحت ملحوظة حديثاً بعد الأربعينات كما هو واضح فى الشكل (١٠–٢) ولكن يبدو أن هــذا المعــدل اتجه نحو البطء فى الوقت الراهن بسبب الزيادة السريعة الأقل فى مجاميع الحيوانات وفى الأراضى التى استخدمت فى زراعة الأرز .

الكائنات الدقيقة والظروف البيئية والكيمياء الحيوية لتكوين الميثان درست باستفاضة. فى البيئات ذات الاهتمام هى حقول الأرز المغمورة والأراضى الرطبة والمقالب أو أحشاء الأبقــار أو النمل الأبيض وبعض المواد المعقدة والتى يحدث فيها أو تنتج بواسطة التخمر الــلا هوائــى . الوســائط فى الأساس هى السليلوز والهيميسليلوز وغيرها من السكريات العديــدة وغيــرها مــن المــواد العضوية المختلفة . هذه الوسائط تتأتى فى معظمها من المخلفات النباتية فى التربة والمحاصيل التى تستهلك بواسطة الحيوانات أو المواد العضوية التـــى توضع فى المقالب . الكائنات الابتدائية فى الأساس هى البكتريا وليس من بينها من ينــتج الميثان . هذا ولوأنها تهدم المواد المعقدة لتكوين ثانى أكسيد الكربون والأيدروجين والأحمــاض العضــوية وغيــرها من الجزئيات العضوية البسيطة . بعض من المنتجات العضــوية يحــدث لـــه تمثيل لاحق لإنتاج حمض الخليك وكثير من ثانى أكسيد الكربون والأيدروجــين . هــذه المــركبات الثلاثة هى الأساس وفى الغالب تكون الوحيدة ووسائط للبكتــريا التى تحمل الميثان فعليا . هذه البكتريا تعرف منتجات الميثان Methanagens والتى تجرى واحد أو أكثر من التفاعلين الأتيين تحت الظروف اللا هوائية المقيدة .

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

مصدر الطاقة للبكتريا التى تقوم بالتفاعل الثانى هو الايدروجين H2 ومن ثم تعرف هـذه البكتـريا بالمتغذيات الكيميائية الذاتية أو Chemoautotrophs . لهذه البكتريا فإن ثانـى أكسيد الكربون هو المستقبل النهائى للالكترون . بالإضافة إلى ثانى أكسيد الكربون زائـد الأيدروجـين وحمـض الخليك فإن مغذيات الميثان تقوم بتخمر حامض الفورميك والميـثانول والميثـيل أمين وقليل من المركبات البسيطة الأخرى لتكوين الميثان (Topp and Pattey , 1997) ولكن يحتمل أن هذه ليست هامة فى الطبيعة كحامض خليك وثانى أكسيد الكربون والأيدروجين .



شكل (١٠-٢) : الانبعاثات الكلية من الميثان التى ترجع إلى نشاط البشر : فى أعلى والقاع تبعا للنشاط

معــدلات انــبعاث الميثان من حقول الأرز المغمورة تتفاوت من ٥ إلى ٩٠ جم لكل متر مربع خلال موسم النمو (Cao et al., 1996) . تحدث عمليات مشابهة فى المناطق الــلا هوائــية من المحيطات حيث كانت المواقع الرئيسية هى المنطقة الشاطئية ومصبات الأنهار . النشاط يسود كذلك فى النمل الأبيض الذى يتغذى على الخشب أو المادة العضوية فــى التــربة أو تعــيش تكافليا مع الفطريات والمادة العضوية التى تستهلك بواسطة النمل الأبيض تتحول بواسطة البكتريا اللا هوائية فى معدتها لإنتاج كميات محسوسة من الميثان مــن العديد من الأكوام الجديدة للنمل الأبيض التى ظهرت بسبب تصفية الأرض . ولو أن تقديــرات الإســهامات العالمــية للــنمل الأبيض تختلف كثيرا فإن الجميع أجمع على أن مفصليات الأرجل هذه تعتبر مصادر هامة .

علــى المستوى العالمى فإن كمية الميثان التى تتأكسد ميكروبيولوجيا تكون فى نطاق ١٠% مــن الكمــية الكلــية التى تتحطم (الجدول ١٠ – ٥) . عدد من البكتريا المختلفة المؤكســدة للميثان والتى يطلق عليها متغذيات الميثان تم عزلها فى مزرعة نقية ودرست تحت الظروف الصناعية . تقوم هذه البكتريا بعمليات الأكسدة التالية :

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

مــن هــذا التفاعل يتضح أن هذه البكتريا هوائية وكقاعدة عامة فإنها تستخدم الميثان ولكــن قلــيل أو عدم استخدام مصادر كربون أخرى للنمو . البكتريا الأخرى قادرة على إجــراء التمثيل التصادفى ولكنها لا تنمو على الميثان . يبدو أن النشاط فى الطبيعة يكون نتــيجة للكائــنات التــى تــتغذى على الميثان عما هو الحال مع مجاميع الكائنات الدقيقة الأخرى. هذا ولو أن الكائنات الخاصة التى تهدم الميثان عند مدى التركيزات الموجودة فى الطبــيعة غيــر معــروفة كمــا اتضح من الاختلافات فى القابلية (Km) للغاز الخاص بالكائــنات فــى التــربة وتلك التى درست فى المزرعة (Conrad , 1996) بالإضافة لــدورها فى تحطيم الميثان فى الغلاف الجوى فإن متغذيات الميثان تكون هامة وذات دور مؤثــر فــى خفض الكمية التى تنبعث من حقول الأرز المغمورة والأراضى الرطبة وهى تفعــل ذلك بواسطة العيش فى طبقة هوائية رقيقة فوق التربة اللا هوائية وتؤكسد الميثان وتتحــرك لأعلــى من المنطقة ناقصة الأكسجين Anoxic . لقد تم تناول الحدود الحرجة للوســائط غيــر الغازية ولكن الانهيار الحيوى للوسائط الغازية قد يكون له حدود حرجة أيضــا ، لذلك فإنه عند التركيزات المنخفضة جدا يتوقف أكسدة الميثان . هناك كائنات لا هوائــية غير موصفة قادرة كذلك على أكسدة الميثان وقد تلعب دورا فى تحول الميثان فى رواسب البحار .

مــن المــدهش أن معــدلات الانهــيار الحــيوى للميثان متشابهة فى الأراضى عند الارتفاعــات المختلفةوفى النظم البيئية المختلفة . بالإضافة إلى ذلك فإن درجة الحرارة لا يكون لها تأثير ملحوظ على هذه العملية والتى لها دور على التحولات الميكروبية الأخرى.

يبدو أن السبب يتمثل فى مقدرة مجاميع البكتريا المتغذية على الميثيل فى الأراضى المهواة لأكسدة الميثان أكبر من معدل انتشار الغاز من الغلاف الجوى الأعلى إلى المواقع فى التربة التى تؤدى الكائنات دورها عندها .

آكاسيد النيتروز Nitrous oxide

أكسيد النيتروز فى الغلاف الجوى ذات اهتمام من الناحية العملية لسببين . السبب الأول أنه ماص جيد للأشعة تحت الحمراء ومن ثم فإنه غاز صوب . على أساس الوضع الجزيئى فإن هذا المركب أكثر فاعلية ١٠٠ مرة أكثر من ثانى أكسيد الكربون . لقد قدر العديد من البحاث أن هذا الغاز يساهم بمقدار ٢ – ٦% فى تأثير الصوب . السبب الثانى أن هذا الغاز بالضرورة خامل ومن ثم لا يتحطم بسهولة فى طبقة التروبوسفير ولكنه ينتشر ببطء من مستوى الأرض خلال التروبوسفير وأكسيد النتروجين NO ينشأ من NO2 التى تتداخل وتحطم الأوزون فى الاستراتوسفير بسبب أن NO تستهلك فى تحطيم الأوزون يعاد تكوينها فإن العملية تكون عبارة عن عملية تحفيز ضرورية .

يتكون الأوزون بفعل ضوء الشمس على الأكسجين (O_2) لإعطاء أكسجين ذرى (O) وهذا يتفاعل بسرعة لتكوين الأوزون O_3 . فى الاستراتوسفير يكون الأوزون ماص فعال للأشعة فوق البنفسجية ومن ثم يقلل من شدة الضوء فوق البنفسجى والذى يصل إلى سطح الأرض . إذا كان تركيز الأوزون فى طبقة الاسترتوسفير منخفضاً وبفعل ND الذى يتكون من N_2O (وكذلك بواسطة أكاسيد الكلورين التى تتكون من الكلوروفلوروكربون) فإن كثير من الأشعة فوق البنفسجية سوف تخترق الغلاف الجوى وتصل إلى الأرض مما يؤدى إلى زيادة فى سرطان الجلد ومن الممكن حدوث أضرار فى العيون فى الإنسان وكذلك إحداث تأثيرات ضارة على الإنتاج المحصولى ونمو البلانكتون.

الدور السائد للكائنات الدقيقة كمصدر لأكسيد النتروز N_2O تأكد فى الحال من الميزان أو الميزانية العالمية لهذا المركب (الجدول ١٠ – ٦) ولو أن قيمة أو حجم المصادر المختلفة محل عدم اتفاق فإنه لا يوجد خلاف على أن العمليات الميكروبية فى الأراضى والمحيطات تساهم بأكثر من الثلثين وربما أكبر من ٩٠% من أكسيد النيتروز الذى يدخل الغلاف الجوى . ولو أن الإسهامات النسبية للأراضى الزراعية التى يتم زيادة خصوبتها بالأسمدة أو جعلها مراعى أو غابات والمحيطات بعيدة عن التصديق .

بالرغم من عدم اليقين عر قيمة وكميات المصادر المختلفة فإن الكائنات الدقيقة تؤكد وبشكل غير مباشر انها المساهمات الكبرى فى سرطان الجلد .

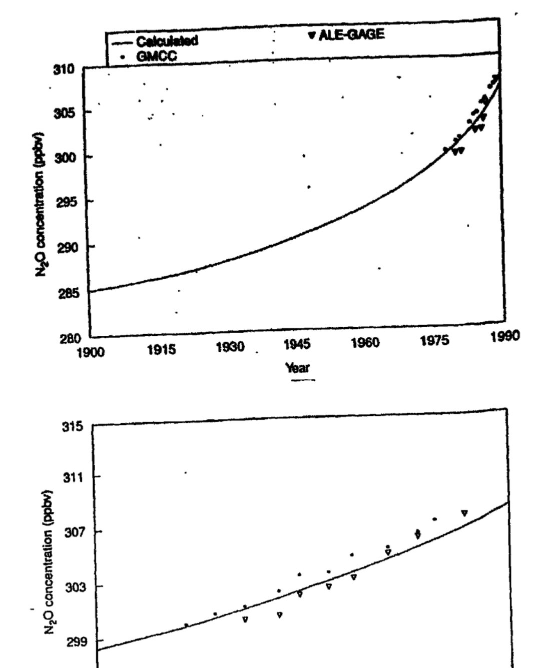
تحليل مراكز الجليد وقياس المستويات فى الغلاف الجوى والنمذجة توضح أن تركيز N_2O فى الغلاف الجوى قبل الثورة الصناعية (منذ ١٥٠ سنة مضت) كان تقريبا ٢٨٥

جزء فى البليون حجمى PPbv ولكنها زادت بالتدريج بعد ذلك . لقد كانت الزيادة ملحوظة بـوجه خاص فى الوقت الراهن (الشكل ١٠-٣) والتركيز الحالى يقارب ١٠^٣ PPbv . فـى الوقت الحالى ارتفع التركيز بمقدار ٠,٢ - ٠,٣ % كل سنة . يبدو أن الزيادة ترجع إلـى التغيـر فـى استخدام الأرض ، الكميات الكبيرة من الأسمدة الكيميائية التى تستخدم لإنـتاج الغـذاء ، الكمـيات المتنامية من السباخ البلدى التى تتأتى من الأعداد الكبيرة من الأبقـار والزيادة فى احتراق الوقود الحفرى . N_2O من الثلاثة المصادر الأولى من بين الأربعة أتت من التحولات الميكروبية .

جدول (١٠-٦) : الميزان العالمى لأكسيد النيتروز N_2O

Contribution	KgN x 10^9 / year		
	McElroy and Wofsy (1986)	Davidson (1991)	Others refetences
Sources			
Microbial			
Ocean	2	2	7 – 10[a]
Fertilized soil	0.8	0.5	
Grasslands	0.1	0.1	0.16[b]
Forests	7.5 - 7.9	4.4 - 5.6	
Cultivated soil			4.0 ± 0.8[c]
Fertilizer			1.19[d]
Manure			1.06[d]
Nonnicrobial			
Biomass burning	0.7	0.1 - 0.3	0.5[d]
Fossil fuel combustion	4	< 0.1	0.75[d]
Industrial			0.50[d]
Sinks			
Stratospheric reactions	10.6		10.0 ± 3.0[c]
Accumulation in stratosphere	3.5		3.8 ± 0.8[c]

[a]Bange et al. (1996) .
[b]Mosier et al., (1996)
[c]Beauchamp (1997)
[d]Kroeze (1944) .



شكل (١٠-٣) : تركيز N_2O في الغلاف الجوى بعد أوقات مختلفة . البيانات مأخوذة من الحصـــر العالمى واستكشاف التغيرات المناخية (مشروع GMCC) ، تجربة فترة حياة الغلاف الجوى وتجربة الغازات فى الغلاف الجوى على مستوى العالم (ALE – GAGE) والحسابات . مأخوذة من Kroeze , 1994 .

المصدر النهائى للنتروجين هو N_2O المنبعث من الأراضى والمياه وهو :

أ – النـباتات أو البلانكـتون المتبقية ،التربة أو المادة العضوية فى المحيطات ، أو مخلفات الحيوانات التى تحلل وتحدث لها معدنة لإنتاج الأمونيوم .

ب– الـيوريا وأمـلاح الأمونـيوم أو غيرها من المخصبات الكيميائية التى تضاف لأرض المـزرعة . الـيوريا تـتحلل ميكروبيولوجيا كذلك لإنتاج الأمونيوم . فى بعض الحـالات N_2O قـد ينشـأ من أسمدة النترات . الأمونيوم ينشأ من المصادر العضويةأو اليوريا أو التى تضاف كأسمدة وهى تتأكسد أساساً إلى النترات تحت الظروف الهوائية فى الأراضى والمياه . هذا التحول يعرف بالنترتة Nitrification ويمكن أن تجرى بواسطة البكتـريا ذات الـتغذية الذاتية الكيميائية أو بواسطة الفطريات والبكتريا عضوية التغذية . المغـذيات الذاتية الكيميائية التى درست بكثافة تحصل على الطاقة اللازمة لها من أكسدة الأمونيوم إلى نتريت أو نترات ومن ثم فإن التحول هو عملية فى خطوتين كل منها يتطلب أكسجين .

$$NG_4^+ \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^-$$

علـى العكس فإن المتغذيات على المواد العضوية لا تحصل على الطاقة من الأكسدة وتـتطلب وسـيط عضـوى كمصدر للطاقة . ولو أن العديد من الفطريات والبكتريا التى تتغذى على المواد العضوية اتضح أنها تقوم بعملية النترتة فى المزرعة ولكن أى من هذه الأجـناس هـام فى الطبيعة غير معروف . النتريت لمتغذيات المواد العضوية . الأهمية النسبية للكائنات ذاتية التغذية وعضوية التغذية فى إجراء النترتة فى الطبيعة تظل موضوع للجـدال ولكـن الأدلة التى توفرت أدت الاقتراح بأن المغذيات الذاتية تسود فى الأراضى على قيم حموضة قريبة من التعادل وأن المغذيات العضوية تمثل الوسائل الرئيسية لتكوين النترات فى البيئات الحامضية التى تحدث فيها النترتة .

تحـت الظروف اللا هوائية أو فى الأراضى الهوائية مع المواقع الدقيقة اللا هوائية فإن عدد من أجناس البكتريا تستخدم النترات كمستقبل لالكتروناتها وتختزل النترات أساسا إلى N_2 :

$$NO_3^- \rightarrow N_2$$

البكتـريا المزيلة للنتروجين Denitrifying توجد بوفرة وقد تكون فى غاية النشاط ولكـنها تعـتمد فى البداية على الظروف الهوائية لتوليد النترات وبعدئذ على الكائنات اللا هوائـية فى خطوة إزالة النتروجين . تقريباً جميعها بكتريا مغذيات عضوية . هذا ولو أنه يوجد قليل من البكتريا تستطيع إزالة النتروجين عندما يكون الأكسجين متاح ولو أن الدليل على أهميتها فى الطبيعة نادراً .

كـــلا إزالة النترات والنترتة للمتغذيات الذاتية الكيميائية فى العموم ليست كمية وليس كـــل النتـــروجين فى النترات المختزل يتحول إلى نتروجين N_2 وليس كل النتروجين من أكسدة الأمونيوم تتحول إلى نترات . فى كلا العمليتان فإن N_2O وفى العادة كميات أصغر من NO قد تتحرر . المسارات البيوكيميائية لكلا النترتة للمتغذيات الذاتية الكيميائية وإزالة النترتة أو التفاعلات التى تتضمن المنتجات التى تكونت لا حيوياً من هذه المواد المتوسطة وأظهـــرت أن N_2O , NO قـــد تـــتكون . هـــذا ولو أنه كما فى مسارات هدم المركبات العضـــوية فإن المادة المتوسطة أو المنتج الذى ينشأ داخل الخلية للبكتريا أو الفطريات قد يحـــدث لها تمثيل لاحق ومن ثم لا يظهر شيئاً فى البيئة المحيطة . هذا ولو أن الدراسات علـــى الكائـــنات الدقيقة فردياً وعينات الأراضى والمياه أجريت وأختبرت فى المعمل وقد أكدت وسائل التقييم فى الحقل أن N_2O , N تنتشر .

الميكانيكية البيوكيميائية لإزالة التربة تتضمن تحول تدريجى للنترات إلى النتروجين N_2 :

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_2 \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$$

أكســـيد النتـــريك (NO) قـــد لا يكون هو نفسه المادة المتوسطة ولكنها قد تكون فى اتـــزان مع المادة الوسيطة الفعلية . بعض البكتريا المزيلة للنترات تفرد نتريت ، N_2O , NO فـــى المـــزرعة ولكن الأنواع الأخرى قد تفرد اثنين أو واحد أو لا تفرد أى من هذه الوســـائط . بالإضـــافة إلى ذلك فإن بعض الفطريات تكون N_2O هوائياً من النترات ولا يوجد دليل أنها تمثل أهمية فى الطبيعة . من الممكن كذلك أن N_2O أو NO قد تتكون لا حـــيوياً فـــى الطبيعة بواسطة تفاعل يتضمن واحد أو أكثر من المواد الوسيطة أو منتجات إزالة النتروجين خاصة فى التفاعلات التى تتضمن النتريت . فى بعض الأحيان يوجد ثانى أكسيد النتروجين (NO_2) منبعثاً من التربة ولا تميل للقبول بأن هذا المركب نفسه عبارة عـــن منـــتج بيوكيميائى وقد ينشأ فى التفاعل الذى يتضمن واحد من المنتجات الميكروبية الفعلـــية أو قد يكون ناتج من التفاعل غير الحيوى بين NO , O_2 الذائب فى ماء التربة أو الأكسجين O_2 فى المسام المملوءة بالغاز .

$$NO + 1/2\,O_2 \rightarrow NO_2$$

العمليات المرتبطة بانبعاث NO سوف نتناولها فيما بعد .

يوجد جدل عن الإسهامات النسبية لعمليات إزالة النتروجين والنترتة إلى نشوء N_2O فى الطبيعة . بعض العلماء يعضد عملية واحدة والآخرين يعضدون عملية أخرى . عندما يـــتم غمر الأرض المحتوية على النترات بالماء أو عندما تكون تحت العمليات والكائنات الـــلا هوائـــية أو فـــى المـــاء ناقص الأكسجين المحتوى على النترات تكون عملية إزالة

النتـــروجين هـــى مصدر N_2O . هذا بينما فى الأراضى أو المياه التى تعتبر هوائية فإن N_2O , NO قد تنشأ خلال أكسدة الأمونيوم ولكن من الممكن كذلك أن النترات الذى تكون فـــى النتـــرتة ينتشر فى البيئة الدقيقة اللا هوائية حيث أن النترات تختزل وتعطى , NO N_2O . مما لا جدال فيه أن N_2O من أصل ميكروبى .

علـــى المستوى العالمى فإن الكائنات الدقيقة لا يبدو أنها مغطس كبير لمركب N_2O والطـــريق الرئيســـى الـــذى يحدث التحطم من خلاله يتمثل فى التفاعلات التى تحدث فى الاستراتوســـفير . هـــذا ولو أنها وبسبب مقدرتها على تمثيل المركب فإنها وبدرجة معينة تعتبر وسائل لتحطيمها . فى الحقيقة وكما تظهر المعادلة الخاصة بالميكانيكية البيوكيميائية أن N_2O هـــو بادىء النتروجين N_2 فإن كميات ضخمة من N_2O تتكون فى عملية إزالة النتـــروجين ويجب أن تتحطم فى المواقع الدقيقة اللا هوائية قبل أن تترك الأرض وتدخل الهـــواء فوقها . هذا التحطيم اختزالى ، تحول لا هوائى . توجد أدلة أن العينات من التربة والبكتريا فى المزرعة يمكن أن تقوم بهدم N_2O تحت الظروف الهوائية ومن ثم يجب أن يؤخذ فى الاعتبار لميكانيكية الأكسدة لتحطيم هذا الغاز .

أكسيد النتريك Nitric oxide

تقيـــيم أهمـــية NO يجـــب أن ترتبط هذا الغاز مع NO_2 بسبب أن NO يتأكسد فى الغلاف الجوى إلى ثانى أكسيد النتروجين (NO_2) . خليط الغازين يرمز إليه بوجه عام NOx . من بين أسباب الاهتمام بالخليط NOx ما يلى :

أ – أنه يشترك فى التفاعلات فى التروبوسفير والتى تؤدى إلى تكوين الأوزون O_3 . فـــى سلاســـل مـــن الخطـــوات التـــى تتضـــمن أن الأوزون مـــع الخليط NOx وكذلك الايدروكربونات وضوء الشمس والضبخان الضوء كيميائى تتكون .

ب– فـــى الضـــبخان الضـــوء كيميائى فإن الأوزون الذى يتكون يؤثر على وظائف الـــرئتان ويفاقم حدوث الربو ويسبب تأثيرات ضارة أخرى على صحة الإنسان . الأوزون سام كذلك للنباتات وهو مسئول عن تدهور الأشجار والغابات . الضبخان الضوء كيميائى يسبب التهابات الأعين كذلك .

ج– كـــلا NO , NO_2 تسبب سمية نباتية مباشرة . التركيزات الصغيرة مثل ٠,٦٠ PPmv مـــن NO أو ٠,٢٥ PPmv من NO_2 تضر بالنباتات . تأثيرات التركيزات أقل مـــن واحد PPmv تتضمن خفض النمو ونقص البناء الضوئى والشيخوخة المبكرة وذبول الأوراق .

د – Nox تندمج مع بخار الماء فى التروبوسفير ومن ثم تتحول إلى حامض نتريك وهـــو المكـــون الرئيسى للمطر الحامضى . المطر الحامضى يظهر فى اتجاه الرياح من

انبعاثات NOx , SO_2 وترسيب هذا المطر الغنى بحامض النتريك وحامض الكبريتيك أو كلاهما قد يكون تأثير مدمر على البحيرات ونظم الغابات .

الوزن أو الميزانية العالمية لغاز NO فى الغلاف الجوى موضحة فى الجدول (١٠-٧) . ولـو أن الكميـات المنفردة ميكروبيولوجيا أقل من تلك الواردة من مجموع حرق الكـتلة الحـيوية واستهلاك الوقود الحفورى والإضاءة وأكسدة الأمونيا فى الغلاف الجوى فإن الكمية ما تزال جوهرية . بالإضافة إلى ذلك فإنه على المستوى الإقليمى فى المناطق التـى يكـون فيها الحرق واستهلاك الوقود قليلاً كما فى العديد من الغابات والمراعى فإن الإسـهام الميكروبـى النسبى قد يكون سائداً . المغطسين هما الترسيب الجاف والمبتل ، الترسيب المبتل يشير إلى عودة الملوثات للأرض مع ماء المطر أما الترسيب الجاف يشير إلـى الادمصـاص المباشـر للملـوثات بواسطة الأراضى والمحيطات والمياه الأرضية والنباتات .

جدول (١٠-٧) : ميزان أو ميزانية غاز NO على المستوى العالمى

Contribution	KgN x 10^9 / year		
	Logan (1983)	**Conrad (1990)**	**Wuebbles and Edmonds (1991)**
Sources			
Microbial			
Soil	8 (4-6)	1 – 20	1 – 15
Ocean[a]	< 1		< 1
Nonnicrobial			
Biomass burning	12 (4-24)	2 – 40	4 – 24
Fossil fuel combustion	21 (14-28)	8 – 28	15 – 25
Lightning	8 (2-20)	1 – 20	8
Ammonia oxidation	1 – 10	1 – 10	
Sinks			
Wet deposition	12 – 42		
Dry deposition	12 – 22		
Total			25 – 85

[a]Microbial or photochemical .

التدفق الثانى لغاز NO من التربة للغلاف الجوى تميل الاتزان بين تكوينه وتحطيمه وكمـية هذا التحطيم قد تكون كبيرة ومن ثم فإن القليل يهرب من الأراضى أو المياه التى تـتكون فـيها . البكتـريا التى تزيل النتروجين يمكن أن تختزل NO إلى N_2 بسبب أن المـركب الأول يعتبر مادة وسطية أو يكون فى اتزان مع المادة الوسيطة فى مسار إزالة النتروجين . لذلك فإنه ولو أن تقديرات المغاطس على مستوى سطح الأرض لم يظهر أى دور تقليدى لصالح الكائنات الدقيقة فإن دورها الفعلى يجب أن يكون كبيراً جداً لأنها تحطم NO وفـى الـنهاية تحول إلى N_2 (كمية ضخمة منه تنبعث إلى الغلاف الجوى) . هذا يمثل مغطس لا هوائى .

بالإضـافة إلـى ذلـك فإن NO يتحطم فى الأراضى بواسطة التفاعلات اللا حيوية ويمكـن أن تمثل هوائيا . لذلك فإنه حتى لو كانت عملية إزالة النتروجين لا تمثل مغطس مؤثـر فـإن غـاز NO قد يمثل فى الأراضى تحت ظروف وجود الأكسجين Oxic وقد تتحول إلى نترات . هذا التحول ميكروبى لأنه يقل بواسطة تعقيم التربة فى الأوبتوكلاف . البكتريا التى تتغذى على المواد العضوية قادرة على إجراء هذه الأكسدة . هذا ولو أن دور هذه العملية الهوائية فى الطبيعة تظل غير مؤكدة .

أول أكسيد الكربون Carbon monoxide

العديـد مـن التأثيرات غير المرغوبة ترتبط بالزيادة فى أول أكسيد الكربون . هذا الغـاز شـديد السـمية على الإنسان والمستويات القليلة معروف عنها أنها تسبب أضرار خطيـرة . أول أكسـيد الكربون CO يعتبر مغطس رئيسى لقواعد الايدروكسيل OH فى الغلاف الجوى وتحطيم OH بواسطة التركيزات الزائدة من CO تسبب تغيرات هامة فى التروبوسفير بينما خفض OH يزيد من التركيز وفترة حياة الغازات التى تتفاعل مع OH. أول أكسيد الكربون هام كذلك بسبب أن زيادة التركيز تؤدى إلى ارتفاع مستويات الأوزون فى التروبوسفير .

الـوزن أو الميزانية العالمية لأول أكسيد الكربون أوضحت أهمية النشاط الميكروبى كمصدر ومغطس (الجدول ١٠-٨) . لقد قدر أن ½ كمية أول أكسيد الكربون تنشأ وعلى الأقل بشكل غير مباشر من التحولات الميكروبية وأساسا فى التربة . المصدر الفعلى ليس هو CO نفسه ولكنه الميثان CH4 الذى ينشأ بواسطة البكتريا اللا هوائية ، تحرك الميثان إلـى الغـلاف الجوى حيث يتأكسد لا حيوياً إلى CO فى تفاعل مع الايدروكسيل OH . بالإضـافة إلى ذلك فإنه ولو أن تقديرات حجم المغطس الميكروبى تختلف بشكل كبير فإن المجتمعات الميكروبية فى التربة تمثل مغطس كبير واضح .

الإسـهام الكمى للمحيطات كمصدر عالمى ودور الكائنات الدقيقة فى المحيطات غير مـؤكد . القيم الأقل من ٩ والعالية ٢٢٠ × ١٠^٩ كجم CO / سنة اقترحت . كلا العمليتان

وهمـــا الأكســـدة الضـــوئية للمادة العضوية الذائبة والعمليات الميكروبية عرفت كمصادر بحـــرية محـــتملة (Erickson , 1989) . هذا ولو أن عدد من البحوث أظهرت المقدرة الميكروبية لهذا العمل .

التركيـــز فـــى الغـــلاف الجوى يتراوح من ٥٠ وحتى ١٧٠ PPmv التركيز يزداد بمعـــدل حوالى ١% كل سنة وحتى عند المواقع البعيدة من التلوث فى المناطق الحضرية ومـــن ثـــم يصـــبح التروبوســـفير أعلى فى محتوى أول أكسيد الكربون (Khalil and Rasmussen , 1990) .

جدول (١٠-٨) : وزن أو ميزانية أول أكسيد الكربون على المستوى العالمى

Cotribution	Kg O 10^9 / year	
	Khalil and Rasmussen (1990)	Seiler (1974)
Sources		
Microbial		
Oxidation of methane[a]	600	
Oceans (microbial)[b]	40	
Nonmicrobial		
Biomass burning	680	
Fossil fell combustion	500	
Oxidation of nonmethane hydrocarbonsc	690	
Plants	100	
Sinks		
Microbial degradation in soil	250	450[d]
Stratospheric reactions		110

[a]Atmospheric oxidation of methane that is chiefly produced by microorganisms in the biosphere .

[b]Relative contributions of microorganisms and photochemical reactions are uncertain.

[c]Some of these hydrocarbons are produced by microorganisms.

[d]Other values : 7 – 10 (Potter et al., 1996) and 410 (Bartholemew and Alexander , 1981).

مـــن مـــنطلق القـــيم العددية للأكسدة اللا حيوية للميثان فى الغلاف الجوى كمصدر كـــربون سائد أو غير مباشر فإن تقييم تكوين أول أكسيد الكربون ميكروبيا يجب أن تأخذ

فى الاعتبار المناقشة التى ذكرت قبلاً عن إنتاج الميثان بواسطة الميكروبات اللا هوائية . بالإضـافة إلـى ذلـك فإن الأراضى والمحيطات تنتج أول أكسيد الكربون ولكن فى كلا البيئـتان فـإن هذا الإنتاج قد ينشأ من التحلل اللا حيوى للمادة العضوية تحت تأثير ضوء الشمس . حقيقة أن إنتاج Co من التربة لا يزال بواسطة المثبطات أو التعقيم الحرارى فى الأوتـوكلاف أدى إلـى الاقتـراح بأنـه فى غياب الإسهام الحيوى فإن عدد من البكتريا والطحالـب والفطـريات فـى المزرعة والكائنات اللا هوائية غير الموصفة فى المفاعل الحيوى تنتج الغاز .

الدور الحيوى المباشر فى دورة أول أكسيد الكربون (على عكس تكوين أول أكسيد الكربون لا حيوياً من الميثان) تأكد من الميزان العالمى واختبارات العينات البيئية . العديد مـن أجناس البكتريا تستطيع استخدام أول أكسيد الكربون كمصدر للكربون والطاقة . كلا البكتـريا الهوائية واللا هوائية توجد بين أنواع بسيدوموناس ، ستربتومايسيس والباسيلليس والـنوكارديا والميكروباكتيـر يوم والكلوستريديوم . البعض يستخدم أول أكسيد الكربون كمصـدر للطاقـة ولـيس كمصدر للكربون ومن ثم تعمل كمتغذيات كيميائية ذاتية . فى العملية التى تجرى بواسطة الكائنات التى تستخدم Co كمصدر للكربون أو الطاقة فإن Co يـتحول إلـى ثانى أكسيد الكربون CO_2 . هذا ولو أنه فى بعض الميكروبات اللا هوائية التى تستخدم أول أكسيد الكربون قد تكون حامض خليك كذلك من CO والميكروبات التى تكـون الميـثان Methanogers قـد تحـول إلى الميثان . العديد من أجناس الفطريات والطحالب الخضراء قادرة كذلك على أكسدة CO إلى CO_2 . من سوء الطالع أن البحوث على هذه الكائنات الدقيقة تتضمن دائما تركيزات CO أعلى كثيراً مما يحدث فى الطبيعة . الكائـنات الدقـيقة فى التربة التى تزيل CO من الوسط الغازى لا تستخدم CO كمصدر للكربون . إذا قامت باستخدام كمصدر للكربون فإن ^{14}CO النظير المشعع يغرس فى الكتلة الحـيوية لـلأرض ولكن هذا لا يحدث . كما أن هذه الكائنات الدقيقة ليست ذاتية التغذية والتى تستخدم CO كمصدر للطاقة . إذا كانت ذاتيات التغذية مشتركة فى إزالة المستويات المحـيطة من CO ومن ثم فإن إضافة $^{14}CO_2$ إلى الأراضى التى حدث فيها أكسدة لأول أكسـيد الكربون ^{14}CO لا يغرس فى الكتلة الحيوية للتربة . هذه التجارب يمكن تلخيصها فـى معادلتين . إذا تم ربط النمو مع البكتريا التى تتغذى على المواد العضوية فإن الكتلة الحيوية – ^{14}C يجب أن تتكون فى ظروف الاختبار هذه :

$$^{14}CO + 1/2\,O_2 \rightarrow {}^{14}CO_2 + {}^{14}C\text{- biomass}$$

إذا كانـت البكتريا ذاتية التغذية مسئولة فإن الكتلة الحيوية -^{14}C سوف تظهر عندما يـتم تحضين التربة مع ثانى أكسيد الكربون المعلم إشعاعياً $^{14}CO_2$ (فى وجود ^{12}CO) حيث أن ذاتيات التغذية تستخدم ثانى أكسيد الكربون كمصدر للكربون الذى تحتاجه .

$$^{12}CO + ^{14}CO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow ^{12}CO_2 + ^{14}C\text{- biomass}$$

. الكتلة الحيوية المعلمة إشعاعيا لا تظهر . بعملية يتم فيها استبعاد البكتريا عضوية التغذية التى تستخدم CO كمصدر للكربون وذاتية التغذية التى تستخدم كمصدر للطاقة تم الاستنتاج بأن الكائنات الدقيقة المسئولة تعمل بواسطة التمثيل التصادفى لأول أكسيد الكربون CO فى أكسدة بسيطة .

$$CO + 1/2\ O_2 \rightarrow CO_2$$

العملية فى أغلبها ميكروبية وليست لا حيوية حيث أن كميات كبيرة من CO لا تتأكسد فى التربة المعقمة بواسطة الأوتوكلاف أو أشعة جاما .

الإيدروكربونات غير المثيانية No methane hydrocarbons

العديد من الايدروكربونات الأليفاتية بالإضافة إلى الميثان وعدد من الايدروكربونات العطرية تساهم فى تلوث الهواء . كما هو واضح فى الجدول (١٠ – ٨) فإن المصدر الأكبر لأول أكسيد الكربون CO (قدرت بمقدار ٦٩٠ × ١٠^٩ كجم / سنة) ينشأ من أكسدة الايدروكربونات غير المثيانية فى الهواء . بعض من هذه الايدروكربونات عبارة عن مواد متفاعلة فى الخطوات التى تؤدى إلى تكوين الأوزون فى الهواء . الاثيلين وهو أحد هذه المركبات بتركيزات منخفضة جداً ذات تأثير كبير على نمو النباتات ويؤثر على عدد من العمليات المرتبطة بتطور النباتات .

لقد تم الاهتمام بالاثيلين بشكل خاص بسبب تأثيراته الخطيرة على النباتات . كما هو واضح فى الجدول (١٠ – ٩) فإن المصادر الرئيسية لهذا الالكين تكون حيوية من الأراضى أساسا وجزء كبير من هذا المصدر ميكروبى . البعض الأخر ينشأ كذلك من مياه البحار ومن النباتات . العديد من الايدروكربونات ثلاثية الكلور وجدت فى الهواء فوق المحيط الاطلنطى الغربى كما تم الكشف عن الاثيلين والاثيان والأستيلين فى الهواء فوق المحيط الباسفيكى على بعد مسافة كبيرة من أية مصادر أرضية (Robinson et al.,1973) . لقد وجد الأستيلين فى المحيط الباسفيكى والهندى بتركيزات أكبر مما كان متوقعا إذا كان ماء البحر والغلاف الحيوى فى اتزان مما يوضح أنه ينتج فى مياه البحار ثم ينبعث فى الغلاف الجوى . من القيم التى تحصل عليها تم تقدير أن الانفراد العالمى للأستيلين من بيئات البحار هى ٠,٢ – ١,٤ × ١٠^٩ كجم / سنة . ماء البحر يحتوى كذلك على البروبيلين ، ١- بيوتين والاثيان وبعض منها يحتمل هروبه إلى الهواء . هناك ميل أن كثير أو معظم هذه الايدروكربونات الغازية تنتج فى مياه البحار نتيجة للنشاط الميكروبى ولو أن بعضها قد يكون نتاج التحطم الضوئى الكيميائى لإخراجات الطحالب (Wilson et al., 1970) . لقد تم الكشف كذلك عن الأستيلين والاثيان والبروبان ون

أيزوبيوتان فى الهواء فى المواقع غير البحرية البعيدة عن المصادر الحضرية والصناعية ومن ثم فإن التكوين الحيوى فى البيئات الأرضية يحدث (Forman , 1981) .

تكوين الاثيلين فى الأراضى وبواسطة المزارع النقية للعديد من البكتريا موثق جيداً . هذا الغاز ينتج بوجه عام بكميات كبيرة فى البرك المائية عما هو الحال فى الأراضى غير المغمـورة بالمـاء والعديد من أجناس البكتريا والفطريات تملك هذا النشاط فى المزرعة النقـية (Primrose , 1976) . بسبب أن القليل يتكون فى التربة المعقمة مقارنة بالغير معقمة فإن النشاط يكون ميكروبى ولكن المجاميع المسئولة فى الطبيعة تظل غير معروفة .

جدول (١٠-٩) : الميزان العالمى للاثيلين

Contribution	Kg x 10^9 year
Sources	
Biological	
Soils	23.3
Oceans	2.9[b]
Nonbiological	
Biomass burning	7.1
Fossil fuel combustion	2.0
Sinks	
Reaction with OH	51.1
Reaction with O_3	4.5
To stratosphere	1.7

[a]From Sawada and Totsuka (1986) .
[b]Plass Dulmer et al (1995) estimate the emission to be 0.84 x 10^9 Kg year

الاثـيان والبـروبان والبروبيلين والبيوتان تتكون كذلك فى الأراضى خاصة عندما تغمـر بالمـاء أو فـى البرك ولكن الكميات تكون صغيرة . ولو أن نشوء هذه الالكانات والألكيـنات يحـتمل أن تكون ميكروبية فإن أنواع الكائنات الدقيقة التى تسبب هذا النشوء غير معروفة كذلك .

بعض النباتات يتطاير منها كميات كبيرة من أعداد المركبات كل منها قد يكون وسيط للكائنات الدقيقة فى الأراضى أو المياه المجاورة . العديد من الأشجار تفرد أو ينبعث منها أيزوبرين والتربينات الى الهواء ووجد أن الكمية الكلية من الايدروكربونات غير المثيانية فـى المـناطق الريفية تقارب ١٠٠ جزء فى البليون كربون (Rasmussen , 1981) . ليسـت الاشجار فقط ولكن العديد من الحاصلات الحقلية والبستانية تفرد وتحرر أيزوبرين والعديـد من التربينات بما فيها α , β – بينين ، ميريسين ، ليمونين ، وبيتا – فيلياندرين

(Tingey , 1981) والانبعاثات العالمية السنوية لهذه الايدروكربونات تم حسابها بمقدار ٢٥٠ × ١٠^٩ كجم أيزوبرين و ١٤٧ × ١٠^٩ كجم تربينات وكذلك ٤٢ × ١٠^٩ كجم مواد عطـرية و ٥٢ × ١٠^٩ كجم برافينات (Muller,1992) . التربينات (أساسا الليمونين ، الكامفـين ، السابينين ، ٣- كارين ، الفاوبيتا - بينين) تنبعث كذلك من العينات المركزية من أرضية الغابات ومن ثم فإن الدور الميكروبى ممكناً .

لقـد وجـدت هـذه المركبات فى مناطق بعيدة عن الحضر والتلوث الصناعى وهى البنزين ، التولوين ، الزيلينات وكل منها بتركيزات منخفضة كثيراً عن المناطق الحضرية . (Ferman , 1981)

مـن غير المؤكد أيا من هذه التربينات والمركبات العطرية البسيطة تتكون بواسطة الكائـنات الدقـيقة فـى المواطن الطبيعية أو ما هو الإسهام الميكروبى النسبى لانبعاثات الالكانات والألكينات . هذا ولو أنه يوجد شك قليل فى أنها تنهار حيوياً عندما ينتشر الهواء المحـتوى علـيها إلـى سـطح الأرض أو المحيط . كمثال فإن الاثيلين يختفى عندما يتم تحضـينه مـع التربة والنشاط يلغى إذا تم تعقيم التربة . الحسابات من الدراسات المعملية أدت إلـي الاقتراح بوجود مقدرة كبيرة لتحطيم هذا الملوث (Abeles et al., 1971) . هذا ولو أن هذه الأنشطة لم تؤخذ فى الاعتبار فى الميزانيات أو الموازين العالمية التى تم وضـعها . البكتريا قادرة كذلك على استخدام الاستيلين كمصدر للكربون والكائنات الحية فـى التربة تستطيع على نفس المنوال تمثيل البنزين فى الوسط الغازى . فى الحقيقة هناك احـتمال أن كل من الايدروكربونات الاليفاتية والعطرية المتطايرة والتربينات سوف تنهار حيويا كجزئيات فى الهواء التى أتت فى تلامس مع الأراضى أو الماء ومن ثم لا تقدم حد حرج .

هاليدات الألكيل Alkyl halides

العديـد مـن المركبات الهالوجينية التى تتكون حيويا هامة كملوثات هواء . مركبات البـرومين مشـهورة فى هذا الخصوص بسبب كفاءتها على الأساس الجزيئى فى تحطيم أوزون طـبقة الاستراتوسـفير . العديد من مركبات البرومين وجدت فى الغلاف الجوى ولكـن المثـيل بروميد (CH_3Br) على وجه الخصوص مصدر كبير ورئيسى لبرومين الغـلاف الجوى . الجزئيات البرومينية تلعب دوراً كبيراً فى تحطيم الأوزون فى المنطقة القطبـية الشـمالية والجنوبية خلال التفاعلات الضوئية الكيميائية ولكنها تساهم كذلك فى استنزاف أوزون طبقة الاستراتوسفير فى المناطق غير القطبية . الاهتمام على مستنزفات الأوزون تركز بشكل رئيسى على بروميد الميثايل CH_3Br ولكن البروموفورم هام كذلك.

الكائنات الدقيقة هامة فى التدوير العالمى للمثيل بروميد فى طريقتين (الجدول ١٠ - ١٠) . هـذه تكون مصدر فى المحيطات ومغطس فى التربة . يلاحظ أن القيم الموجودة

فــي هــذا الجدول معبر عنها بالكيلوجرام × ١٠^٦ / سنة على عكس البيانات فى الجداول الســابقة التــى عبر عنها بالكيلوجرام × ١٠^٩ / سنة . يوجد عدم يقين كبير عما إذا كانت المحــيطات مصــدر صافى أو مغطس صافى لأن المحيطات ومن خلال أنشطة الطحالب والبلانكــتون النباتــية تفرد مركبات عضية برومينية عندما توجد الكائنات المسئولة . هذا ولــو أن المثيل بروميد الذى يذوب فى المحيطات ويدخل الهواء يتكسر لا حيويا وهذا قد يكون التحول السائد فى المياه التى لا توجد فيها الطحالب بوفرة .

جدول (١٠-١٠) : الميزان العالمى للمثيل بروميد

Contribution	Kg x 10^6 x year
Sources	
Oceans	3000[a]
	26 – 100[b]
Fumigant	5 – 80[a]
	16 – 47[b]
Biomass burning	10 – 50[c]
Automobile exhaust	0.5 – 22[b]
Sinks	
Microbial degradation in soil	42 ± 32[d]
Oceans	50[c]

[a]Wever (1991) .
[b]Ristaino and Thomas (1997) .
[c]Ormland (1996) .
[d]Shorter et al., (1995) .

الطحالــب البحرية قادرة كذلك على إنتاج المثيل بروميد والطحالب المرتبطة بالثلج القطبى يبدو أنه مصدر كبير فى كلا القطب الشمالى والجنوبى . فى هذه المناطق القطبية فان الطحالب تكون منتجات برومينية هامة فى تحطيم الأوزون . لقد قدر Sturges et al. (1992) أن طحالب الثلج فى القطب الشمالى والجنوبى تفرد ١٠ - ١٥٠ × ١٠^٦ كجم من الغــازات البرومينية كل سنة . الانفراد السنوى العالمى للمثيل بروميد قدر بحوالى ١٠٠٠ × ١٠^٦ كجــم مــن جمــيع مصــادر المحيطات و ١٠ × ١٠^٦ كجم من طحالب البحار (Wever , 1991) .

الحجــم الكبير لإنبعاث المثيل بروميد فى المناطق القطبية لا يثير الدهشة لأن الكتلة الحــيوية للبلانكــتون النباتية فى الغالب كبيرة كما فى الينابيع فى محيط القطب الشمالى . هذه النموات يبدو أنها تساهم فى التركيزات العالية فى هواء القطب الشمالى .

الطحالــب التـــى تفرد الميثيل بروميد ، داى بروموميثان ($CH_2 Br_2$) وفى بعض الأحــيانِ $CH\ Br_3$ ليســت قاصـــرة على المناطق القطبية وقد توجد كذلك فى محيطات المناطق المعتدلة والأستوائية . الأنواع المسئولة وهى الطحالب الدقيقة البلانكوتينية وبعض الطالــب الـــراقية التـــى تمـــثل بين الحشائش البحرية . المياه أصبحت فائقة التشبع بهذه المنتجات البرومينية وبذلك تعتبر من مصادر الهواء (Wever , 1993) .

فـــى التـــربة ينهار الميثيل بروميد مع تكوين ثانى أكسيد الكربون والبروميد يحدث نشـــاط قلـــيل فى غياب الأكسجين . بسبب أن المركب المضاد للفطر ليس له تأثير بينما المضـــاد الحـــيوى ضد البكتريا يثبط الأكسدة فإن التحول يبدو بكتيرى . ولو أن متغذيات الميـــثان تشـــترك فـــى العملية فإن البكتريا الهوائية الأخرى غير المعروف هامة كذلك . الانهيار يمكن أن يحدث كذلك فى عمود مياه البحيرات Oremland , 1995 Rice et ál, 1996 و Shorter et al., 1995 .

كلـــوريد المثيل ($CH_3\ CL$) يتكون حيويا كذلك فى البحار . لقد تم تقدير الانبعاث الســـنوى بمقـــدار ٢,٥ – ٥ × ١٠^٩ كيلوجرام . المركب ينتج بواسطة البلانكتون النباتى وبواسطة مجاميع الطحالب وكذلك بواسطة الطحالب الكبيرة . يوجد مصدر أرضى كذلك لأن بعـــض الفطـــريات قد تقوم بتخليق المركب . العديد من الطحالب الكبيرة قادرة على تكوين الكلوروفورم ($CH\ CL_3$) الذى ينبعث إلى الهواء .

البحار قد تكون مصدر ليوديد المثيل (CH_3I) ومعدلات الانبعاث تقارب ٠,٣ – ٢ × ١٠^٩ كجـــم / ســـنة. مـــن بين الكائنات البحرية القادرة على تخليق يوديد المثيل أنواع البلانكتون النباتية والطحالب الكبيرة .

الروائح Odors

علـــى عكـــس الاهـــتمامات العالمية والإقليمية للملوثات التى ذكرت قبلاً فإن هناك اهـــتمامات كبيـــرة بالمركبات التى تعطىْ روائح بواسطة الكائنات الدقيقة . الأخيرة ليست مـــثار المجـــتمع بشـــكل كبير ولكنها هامة بوجه خاص للناس الذين يعيشون بالقرب من مصدرْ أو مصادر هذه المركبات الضارة حيث تحدث تأثيراتها الصحية .

المنـــتجات كـــريهة الـــرائحة قد تكون من أصول عديدة . فى بعض الحالات يكون المصـــدر مصـــنع معالجـــة الصـــرف الصحى غير المناسب أو البرك الراكدة . الروائح الكـــريهة قد تنتج من كتل كبيرة من المواد النباتية أو الحيوانية التى تترك كى تتحلل . فى الســـنوات الحديثة تركز الاهتمام على منتجات التحلل الميكروبى اللا هوائى للسباخ الوارد مـــن الأعـــداد الهائلـــة مـــن الحـــيوانات الأليفة . لتحقيق الزراعة الجيدة وتقليل التكاليف والاســـتخدام النموذجـــى للمعـــدات يتم تركيز أعداد كبيرة من الأبقار والدواجن والأغنام والخنازير فى مساحات صغيرة وليس من الشائع وجود آلاف من الأبقار والأغنام وأحياناً

تصـــل أعـــدادها لعـــدة الاف فى مساحة صغيرة جدا فقد تزيد أعداد الدواجن فى مساحة صـــغيرة عـــن ١٠٠,٠٠٠ . هـــذا يؤدى إلى إنتاج كميات مهولة من السباخ. كمثال فإن المعلـــف الـــدى يحتوى على ١٠٠٠٠ بقرة أو مزرعة تحتوى على ١٠٠,٠٠٠ فرخة أو ١٠٠٠ خنزيـــر تـــنتج مخلفـــات حوالى ٢٨٠ ، ١٤ ، ٣ طن كل يوم . المشكلة مع هذه الروائح تصبح حادة إدا كان المعلف أو المزرعة قريبة من أماكن السكنى أو الأماكن التى تستخدم للترفيه .

المشـــكلة تنشأ من تحلل كميات كبيرة من هذه المخلفات التى تستهلك كل الأكسجين المـــتاح والانهيار اللاحق يكون لا هوائى . القليل من الروائح الكريهة تظهر إذا تم صيانة الكائنات التى تقوم بالعمليات الحيوية الهوائية ولكن هذا صعب التحقيق علاوة على التكلفة العالـــية . عـــندما تصبح المخلفات لا هوائية فإنه يتم الوصول للحد الحرج فى الحال وهو الحدود الحرجة قليلة جداً مع بعض المركبات ذات الروائح الكريهة .

فـــى الغالب تكون الأمونيا هى الانبعاث الكبير خاصة إذا كانت المخلفات حيوانية . الأمونيا تشتق من اليوريا أو من مدى من المكونات النتروجينية الأخرى سواء من السباخ أو الـــبول . هـــذه المـــركبات يحدث لها معدنة بسهولة وترتفع درجة الحموضة والأمونيا تتكون على درجة حموضة عالية من تطاير الأمونيوم فى الاتزان . هذا ولو أن المركبات الأخـــرى معظمها عضوى والبعض غير عضوى (مثل H_2S) قد تتكون . العديد تكون من مواد نتروجينية أو تحتوى على الكبريت وتشمل الاتى :

أ – الاحماض العضوية : بيوتيريك .

ب– نتروجينية : تراى ، داى ، مونومثيل أمين والاثيل أمين وعيرها والالكيل أمين الأحرى والاسكاتول والاندول .

ج– المـــركبات التـــى تحتوى على الكبريت : كبريتيد الايدروجين H_2S ، الدايمثيل سلفيد ، دايمثيل دايسلفيد ، الميثان والايثان والبروبان ثيول (المرادفات ميثيل – اثيل – ن – بروبيل ميركاتبانات) .

تستحدم المرشحات الحيوية لهدم بعض من هذه الروائح .

Abeles, F.B., Craker, L.E. Forrence, L.E., and Leather, G.R., Science 173, 914-916 (1971).

Bae, J., and McCarty, P.L., Water Environ. Res. 65, 890-898 (1993).

Brown, S.K., and Brown, L.R., Dev. Ind. Microbial. 22, 725-731 (1981).

Cao, M., Gregson, K., Marshall, S., Dent, J.B., and Heal. O.W., Chemosphere 33, 879-897 (1996).

Conrad, R., and Seiler, W., Appl. Environ. Microbial. 40, 437-445 (1980).

Deanmead, O.T., Simpson, J.R., and Freney, J.R., Science 185, 609-610 (1974).

Erickson, D.J., III, Global Biogeochem. Cycles 3, 305-314 (1989).

Ferman, M.A., in "Atmospheric Biogenic Hydrocarbons" (J.J. Bufalini and R.r. Arnts, eds.), Vol. 2, pp. 51-75. Ann. ArborScience, Ann, Arbor, MI, 1981.

Houghton, R.A., in "Soils and Global Change" (R. Lal, J. Kimble, E. Lwevine, and B.A. Stewart, eds.), pp. 45-65. Lewis, Boca Raton, FL, 1995.

Junger, C., Seiler, W., Bock, R., Greese, K.D., and Radler, F., Naturvissenschaften 58, 362-363 (1971).

Kanakidou, M., Bonsang, B., Le roulley, J.C., Lambert, G., Martin, D., and Sennequier, G., Nature (London) 33, 51-52 (1988)...

Khalil, M.A.K., and Rasmussen, r.A., Global Biogeochem. Cycles, 2, 63-71 (1988).

Kroeze, C., Sci. total Environ. 143, 193-209 (1994).

Logan, J.A., J. Geophys. Res. 88, 10785-10807 (1983).

Luebs, R.E., Davis, K.R., and Laag, A.E., J. Environ. Qual. 2, 137-141 (1973).

Manley, S.L., and de la Cuesta, J.L., Limnol. Oceamagr. 42, 142-147 (1997).

Moisier, A.R., Parton, W.J., Valentine, D.W., Ojima, D.S., Schimel, D.S., and Delgado, J.A., global Biogeochem. Cycles 10, 387-399 (1996).

Munn, R.E., and Phillips, M.L., in Progress in Biometeorology (S.W. Tromp, ed.), Vol. 1, pp. 311-331. Swets and Zeitlinger, Amsterdam, 1975.

National Academy of Sciences. "Nitrogen Oxides". National Academy of Sciences, Washington, DC, 1977a.

Nightingale, P.D., Malin, G., and Liss, P.S., Limnol. Oceanogr. 40, 680-689 (1995).

Oremaland, R.S., in "Microbial Growth on C_1 Compounds" (M.E. Lidstrom and F.R. Tabita, eds.), pp. 310-317. Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 1996.

Potter, C.S., Klooster, S.A., and Chatfield, R.B., Chemosphere 33, 1175-1193 (1996).

Primrose, S.B., and Dilworth, M.J., J. gen. microbial. 93, 177-181 (1976).

Rice, P.J., Anderson, T.a., Cink, J.H., and Coats, J.R., Environ. Toxiciol. Chem.. 15, 1723-1729 (1996).

Rudolph, J., Koschorreck, M., and Conrad, r., Soil Biol. Biochem. 28, 1389-1396 (1996).

Sanderson, M.G., Global Biogeochem. Cycles 10, 543-557 (1996).

Swinnerton, J.W., Linnenborm, V.J., and Lamontagne, r.A., Science 167, 984-986 (1970).

Tingey, D.T., in "Atmospheric Biogenic Hydrocarbons" (J.J. Bufalini and R.R. Arnts. Eds.). Vol. 1. pp. 53-79. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1981.

Van Cleemput, O., and el-Sebaay, A.S., Adv. Agron. 38, 159-181 (1985).

Vedenina, I. Ya., and Zavarzin, G.a., Mikrobiologiya 48, 581-585 (1979).

Wever, R., in "Microbial Growth on C1 Compounds" (J.c. Murrell and D.P. Kelly, eds.), pp. 35-45. Intercept, Andover, UK, 1993.

Wuebbles, D.J., and Edmonds, J., "Primer on Greenhouse Gases." Lewis, Chelsea, MI, 1991.

Young, R.J., Dondero, N.C., Ludington, D.C., and Loehr, R.C., in "Identification and Measurement of Environmental Pollutants" (B. Westley, ed.), pp. 98-104. National Research Council, Ottawa, Canada, 1971.

المختصرات والمرادفات والتراكيب

ABS	Alkylbenzene sulfonate
Alachlor	2-Chloro-2',6'-diethyl-N- (methoxymethyl) acetanilide
Aldicarb	2-Methyl-2-(methylthio) propionaldehyde O-(methylcar-bamoyl)oxine
Aldrin	1,2,3,4,10,10-Hexachloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-exo-1,4-endo-5,8-dimethanonaphthalene
Ametryn	N-Ethyl-N'-(1-methylethyl)-6-(methylthio)-1,3,5-triazine-2,4-diamine
Amitrole	3-Amino-1,2,4-triazole
Asulam	Methyl(4-aminobenzenesulfonyl) carbamate
Atrazine	2-Chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine
Azinphosmethyl	O,O-Dimethyl S-[4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3(4H)yl] methyl phosphorodithioate
Barban	4-Chloro-2-butynyl 3-chlorocarbanilate
Benomyl	1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazole carbamic acid, methyl ester
Benthiocarb	S-4-Chlorobenzyl N,N-diethylthiocarbamate
Benzoylprop-ethyl	Ethyl N-benzoyl-N-(3,4-dichlorophenyl)-DL-alanin-ate
BHC	Hexachlorocyclohexane
Bifenox	Methyl 5-(2,4-dichlorophenoxy)-2-nitrobenzoate
Bromoxynil	3,5-Dibromo-4-hydroxybenzonitrile

BTEX	Benzene, toluene, ethylbenzene, xylene
Butralin	4-(1,1-Dimethylethyl)-N-(1-methylpropyl)-2,6-dinitrobenzenamine
Buturon	3-(4-Chlorophenyl)-1-methyl-1-(1-methyl-2-propynyl) urea
Butylate	S-Ethyl diisobutylthiocarbamate
Captan	N-Trichloromethylthio-3a,4,7,7a-tetrahydrophthalimide
Carbofuran	2,4-Dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-methyl carbamate
Carboxin	5,6-Dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilide
Chlomethoxynil	2,4-Dichlorophenyl-3'-methoxy-4'-nitrophenyl ether
Chloransulam	N-(2-Carbomethoxy-6-chlorophenyl)-5-ethoxy-7-fluoro [1,2,4]triazolo[1,5,c]pyrimidine-2-sulfonamide
Chlordane	1,2,4,5,6,7,8,8-Octachloro-2,3,3a-4,7,7a-hexahydro-4,7-methanoindane
Chlorfenvinphos	2-Chloro-1-(2,4-dichlorophenyl)vinyl diethyl phosphate
Chlornitrofen	2,4,6-Trichlorophenyl 4'-nitrophenyl ether
Chlorobenzilate	Ethyl 4,4'-dichlorobenzilate
Chloroneb	1,4-Dichyloro-2,5-dimethoxybenzene
Chlorothalonil	Tetrachloroisophthalonitrile
Chlorotoluron	N-(3-Chloro-4-methylphenyl)-N'-dimethylurea
Chlorpropham	Isopropyl-N-3-chlorophenylcarbamate
Chlorpyrifos	O,O-Diethyl O-(3,5,6-trichloro-2-pyridyl) phosphorothioate

Chlorsulfuron	2-Chloro-N-([4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine-2-yl) amino]carbonyl) benzenesulfonamide
CIPC	See Chlorpropham
CMC	Critical micelle concentration
Cyanazine	2-Chloro-4-(1-cyano-1-methylethylamino)-6-ethylamino-s-triazine
Cyanox	O,O-Dimethyl O-(4-cyanophenyl) phosphorothioate
2,4-D	1,4-Dichlorophenoxyacetic acid
Dalapon	2,2-Dic hloropropionic acid
Dasanit	O,O-Diethyl O-[4-(methylsulfinyl)phenyl] phosphorothioate
4-(2,4-DB)	4-(2,4-Dichlorophenoxy)butyric acid
DBP	4,4'-Dichlorobenzophenone
DCNA	2,6-Dichloro-4-nitroaniline
DDD	1,1-Dichloro-2,2-bis(*p*-chlorophenyl)ethane
DDE	1,1-Dichloro-2,2-bis(*p*-chlorophenyl)ethylene
DDT	1,1,1-Trichloro-2,2-bis(*p*-chlorophenyl)ethane
DEHP	Di(2-ethylhexyl) phthalate
Denmert	S-n-Butyl S'-p-tert-butylbenzyl N-3-pyridyldithiocarbonimidate
Diazinon	O,O-Diethyl O-(2-isopropyl-4-methyl-6-pyrimidinyl) phosphorothioate
Dicamba	3,6-Dichloro-2-methoxybenzoic acid
Dichlobenil	2,6-Dichlorobenzonitrile

Dichlorfop-methyl	Methyl 2-[4-(2,4-dichlorophenoxy) propionate
Dichlorvos	2,2-Dichlorovinyl dimethyl phosphate
Dicryl	N-(3,4-Dichlorophenyl)methacrylamide
Dieldrin	1,3,4,10,10-Hexachloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-endo,exo-1,4:5,8-dimethanonaphthalene
Diethofencarb	Isopropyl 3,4-diethoxycarbanilate
Dietholate	O,O-Diethyl O-phenyl phosphorothioate
Dimethoate	O,O-Dimethyl S-(N-methylacetamide) phosphorodithioate
Dinitramine	N^3, N^3-Diethyl-2,4-dinitro-6-trifluoromethyl-m-phenylenediamine
Dinoseb	2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenol
Diphenamid	N,N-Dimethyl-2,2-diphenylacetamide
Diquat	1,1'-Ethylene-2,2'-dipyridylium
Disulfoton	O,O-Diethyl S-(2-ethylthioethyl)phosphorodithioate
Diuron	3-(3,4-Dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea
DNAPL	Dense nonaqueous-phase liquid
DNOC	4,6-Dinitro-o-cresol
DOC	Dissolved organic C
Dursban	See chlorpyrifos
Dyfonate	O-Ethyl S-phenyl ethylphosphonodithioate
EDB	1,2-Dibromoethane (syn: ethylene dibromide)

Endosulfan 6,7,9,10,10-Hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiapin-3-oxide

Endothal 3,6-endo-Oxohexahydrophthalate

Endrin 1,2,3,4,10,10-Hexachloro-6,7-epoxy-1,4,1,5,6,7,8,8a-octahydro-endo,endo-1,4:5,8-dimethanonaphthalene

Enthoprop O-Ethyl S,S-dipropyl phosphorodithioate

EPTC S-Ethyl dipropyldithiocarbamate

Ethiofencarb *a*-Ethylthio-*v*-tolyl methylcarbamase

Fenitrothion O,O-Dimethyl O-(4-nitro-m-tolyl)phosphorothioate

Fensulfothion Diethyl-4-(methylsulfinyl)phenyl phosphorothionate

Fenthion O,O-Dimethyl O-(3-methyl-4-methylthiophenyl) phosphorothioate

Flamprop-methyl Methyl N-benzoyl-N-(3-chloro-4-fluorophenyl)-2-aminopropionatre

Fluchloralin N-(2-Chloroethyl)-*a,a,a*-trifluoro-2,6-dinitro-N-propyl-*p*-toluidine

Fluometuron N'-(3-Trifluoromethylphenyl)-N-N-dimethylurea

Fluvalinate *a*-Cyano-3-phenoxybenyl 2-[2-chloro-4-(trifluoro-methyl)anilino]-3-methylbutanoate

Fonofos O-Ethyl-S-phenyl ethylphophonodithoate

Glufosinate 2-Aino-4-(methylphosphinyl)butanoic acid

Glyphosate N-Phosphonomehtylglycine

Guthion O,O-Dimethyl S[(4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3(4H)-y] phosphorodithioate

Heptachlor	1,4,5,6,7,8,8-Heptachloro-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindene
Hexazinone	3-Cyclohexyl-6-(dimethylamino)-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4(1*H*, 3*H*)-dione
Hinosan	O-Ethyl S,S-diphenyl phosphorodithiolate
HMX	Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazocine
Imugam	N-[2,2,2-Trichloro-1-(3,4-dichloroanilino)ethyl] formamide
Ipazine	2-Chloro-4-diethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine
IPC	Isopropyl N-phenylcarbamate
Iprodione	3-(3,5-Dichorophenyl)-N-1-methylethyl-2,4-dioxo-1-imidazolidinecarboxamide
Isodrin	An isomer of aldrin
Isofenphos	2-[(Ethyoxy[(1-methylethyl)amino]phosphinothioyl) oxy]-benzoic acid 1-methylethyl ester
Isoproturon	N-(4-Isopropylphenyl)-N',N'-dimethylurea
Karsil	N-(3,4-Dichlorophenyl)-2-methylpentaneamide
Kepone	Decachloro-octahydro-1,3,4-methano-2H-cyclobuta (cd)pentalene-2-one
Kitazin P	S-Benyl O,O-diisopropyl phosphorothiolate
Lindane	γ-1,2,34,5,6-Hexachlorocyclohexane
Linuron	3-(3,4-Dichlorophenyl(-1-methoxy-1-methylurea
Malathion	O,O-Dimethyl S-(1,2-bis-carbethoxy)rethyl phosphorodithioate

MBC	Methyl benzimidazol-2-yl carbamate
MBOCA	4,4'-Methylene-bis(2-chloroaniline)
MCPA	2-Methyl-4-chlorophenoxyacetic acid
MCPB	4-(4-Chloro-2-methylphenoxy)butyric acid
Mecoprop	2-(2-Methyl-4-chlorophenoxy)propionic acid
Metamitron	4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)one
Methyl parathion	O,O-Dimethyl O-(p-nitrophenyl)phosphorothioate
Metolachlor	2-Chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamide
Metribuzin	4-Amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-(methylthio)-1,2,4-trizsin-5(4H)one
Mirex	Dodecachlorooctahydro-1,3,4-metheno-2H-cyclobuta (cd)penatalene
Monocrotophos	Dimethyl-(E)-1-methyl-2-methylcarbamoylvinyl phosphate
Monolinuron	3-(4-Chlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea
Monuron	3-(4-Chlorophenyl)-1,1-dimethylurea
NAPL	Nonaqueous-phase liquid
Napropamide	N,N-Diethyl-2-(1-naphthalenyloxy)propionamide
Nitrofen	2,4-Dichlorophenyl p-nitrophenyl ether
NTA	Nitrilotriacetic acid
Obrbencarb	S-2-Chlorobenzyl diethylthiocarbamate
Ordram	S-Ethyl hexahydro-1H-azepine-1-carbothioate

Oryzalin	3,5-Dinitro-N^4,N^4-dipropylsulfanilamide
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbon
Paraoxon	Diethyl p-nitrophenyl phosphate
Paraquat	1,1'-Dimehyl-4,4'-bipyridinium
Parathion	O,O-Diethyl O-(p-nitrophenyl)phosphorothioate
PCB	Polychlorinated biphenyl
PCE	Perchloroethylene (syn: Tetrachloroethylene)
PCNB	Pentachloronitrobenzene
PCP	Pentachlorophenol
Phorate	O,O-Diethyl S-(ethylthio)methyl phosphorodithioate
Picloram	4-Amino-3,5,6-trichlopicolinic acid
Pirimiphos-methyl	O-(2-Dimethylamino-6-methylpyrimidin-4-yl) O,O-dimethyl phosphorothioate
Profluralin	N-(Cyclopropylmethyl)*a,a,a*-trifluoro-2,6-dintro-N-propyl-p-toluidine
Propachlor	2-Chloro-N-isopropylacetanilide
Propanil	N-(3,4-Dichlorophenyl)propionamide
Pyrazon	5-Amino-4-chloro-2-phenylpridazine-3(2H)one
RDX	Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine
SBR	Structure-biodegradability relationship
Sevin	1-Naphthyl N-methylcarbamate
Silvex	2-(2,4,5-Trichlorophenoxy)propionic acid

Simazine	2-Chloro-4,6-bis-ethylamino-1,3,5-triazine
Sucralose	4-Chloro-4-deoxy-*a*,D-galactopyranosyl-1,6-dichloro-1,6-dideoxy-β,D-fructofuranoside
Swep	Methyl-N-(3,4-dichlorophenyl) carbamate
2,4,5-T	2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid
TCA	Trichloroacetic acid
TCDD	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin
TCE	Trichloroethylene
Terbutryn	2-Ethylamino-4-(t-butylamino)-6-methylthio-s-triazine
Tetrachlorvin-phos	2-Chloro-1-(2',4'-5'-trichlorophenyl)vinyl dimethyl phosphate
Thiram	Tetramethylthiuram disulfide
TNT	2,4,6-Trinitrotoluene
Tordon	4-Amino-3,5,6-trichloropicolinic acid
Toxaphene	Chlorinated camphene
Triadimefon	1-(4-Chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-one
Trichlorofon	2,2,2-Trichloro-1-hydroxyethyl phosphonate
Trichloronat	O-Ethyl O-2,4,5-trichlorophenyl ethylphosphonothio-nate
Trichlopyr	3,5,6-Trichloro-2-pyridinyloxyacetic acid
Trifluralin	*a,a-a*-Trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidine
Trithion	O,O-Diethyl S-(4-chlorophenylthio)methyl phospho-sphorodithoate

Vernolate	S-Propyl dipropylthiocarbamate
Vinclozolin	3-(3,5-Dichlorophenyl)-5-ethenyl-5-methyl-2,4-oxa-zolidinedione
Zinophos	O,O-Diethyl 2-pyrazinyl phosphorothionate

قائمة المصطلحات العلمية

A

Abiotic transformation	التحولات اللا حيوية
Above – ground reactor	المفاعل فوق الأرض
Above – ground treatment	المعالجة فوق الأرض
Acclimation	الأقلمة
Acenaphthene	إنيافين
Acenaphthylene	أسينافثين
Acetate	الخلات
Acetogen (S)	
Acetone	الأسيتون
Acidity	الحموضة
Activated carbon	الكربون المنشط
Activated sludge	الحمأة المنشطة
Adaptation	التكيف
Advective – dispersive microbial transport models	نماذج الانتقال الميكروبى بحركة الهواء والانتشار
Adsorption	الادمصاص
Advection	حركة الهواء الأفقية التى تغير الحرارة
Aereation	التهوية
Aerators	مولدات الهواء
Aerobic	هوائى
Aerobic bio degradation	الانهيار الحيوى الهوائى
Aerobic microorganisms	الكائنات الدقيقة الهوائية
Aerobic - anaerobic	هوائى – لا هوائى
Aerobic – anaerobic cycling	التدوير الهوائى – اللا هوائى
Air	الهواء

Air emission	انبعاثات الهواء
Air injectors	وحدات حقن الهواء
Air sparging	تبليل الهواء
Air stripping	تقليب الهواء
Air flows	انسياب الهواء
Alcohols	الكحولات
Alicyclic hydrocarbons	الايدروكربونات اللا حلقية
Aliphatic hydro carbons	الايدروكربونات الأليفاتية
Alkanes	الالكانات (مشبعة)
Alkenes	الالكانات (غير مشبعة)
Alkynes	الكاينات
Alternative treatment technology information center	مركز معلومات تكنولوجيا المعالجة البديلة
Ames - lest	اختبار – ايمز لقياس التأثيرات الطفرية
Aminoaromatic compounds	المركبات الأمينية العطرية
Amnonia	الأمونيا
Anerobic	لا هوائى
Anerobic biodegradation	الانهيار الحيوى اللا هوائى
Anaerobic bioreactors	المفاعلات الحيوية اللا هوائية
Anaerobic digestor (S)	المهضم اللا هوائى
Anearobic fixed – film reactors	مفاعلات الفيلم الثابت اللا هوائية
Anaerobic microorganisms	الكائنات الدقيقة اللا هوائية
Anaerobic transformation	التحول اللا هوائى
Anaerobic – aerobic cycling	التدوير اللا هوائى – الهوائى
Anaerobic – aerobic process	العمليات اللا هوائية – الهوائية
Anaerobic fluidized – bed reactor	مفاعل مرقد السائل اللا هوائى
Analogue enrichment	الاغناء المرادف
Analogues	المرادفات – المشتقات

Analytical methodologies	طرق التحليل
Aniline	الأنيلين
Anisoles , halogenated	الأنيسولات الهالوجينية
Anoxic	فقير فى الأكسجين
Anoxic / anaerobic	مجمع فقر الأكسجين / لا هوائى
Anoxic / anaerobic treatability	المعالجة فقيرة الأكسجين / لا هوائية
Anthracene	الانثراسين
Anthracene oil	زيت الانثراسين
Anthraquinrne	انثراكونيون
Aquatic environments	البيئات المائية
Aquifer	الطبقة الصلبة المائية
Aquifer microorganisms	الكائنات الدقيقة فى الطبقة الصلبة المائية
Aquifer permeability	نفاذية الطبقة الصلبة المائية
Aquifer solids	المواد الصلبة فى الطبقة الصلة المائية
Arene oxides	أكسيدات الأرين
Aroclors	أروكلورات
Aromatic hydrocarbons	الايدروكربونات العطرية
Halogenated aromatic compounds	المركبات العطرية الهالوجينية
Arrhenius equation	معادلة أرهينيوس
Ash	الرماد
Asphalts	الأسفلت
Availability	التيسر
Aviation gasoline	جازولين الطائرات

B

Bacteria	البكتريا
Beaches	الشواطىء
Bedrock	الصخر الصلد
Benzene	البنزين

Benzoate	البنزوات
Benzo [a] anthracene	بنزو (الفا) أنثراسين
Benzo [a] flouranthene	بنزو (الفا) فلورانسين
Benzo [b] fluoranthena	بنزو (بيتا) فلورانسين
Bio augmentation	الزيادة أو الانماء الحيوى
Biochemical oxygen demand (BOD)	متطلب الأكسجين البيوكيميائى
Biodegradibility	القابلية للانهيار الحيوى
Biodegradation	الانهيار الحيوى
Biodegradation rates	معدلات الانهيار الحيوى
Bioemulsifiers	المستحلبات الحيوية
Bioengineering	الهندسة الحيوية
Biofilters	المرشحات الحيوية
Biofilm	الفيلم الحيوى
Biomass	الكتلة الحيوية
Bioprocess	تصميم العملية الحيوية
Bioprocess optimization	موائمة العملية الحيوية
Bioreactors	المفاعلات الحيوية
Bioremediation	المعالجة الحيوية
Biosorption	الامتصاص الحيوى
Biostimulation	التنشيط الحيوى
Biotechnology products	نواتج التكنولوجيا الحيوية
Biotransformation	التحول الحيوى
Biotreatability protocols	بروتوكولات المعاملة الحيوية
Bioventing	التهوية الحيوية
Blowers	المراوح
Borohole tools	وسائل عمل الثقوب
Boundary conditions	الظروف المحيطة
Bradyhizobium	براديهيزوبيوم

Bulking agents	مواد التضخيم الحجمى
Bulking density	كثافة الحجم الضخم
Bunker C oil	زيت كربون الفحم الحجرى
Bunker fuel oil	زيت وقود الفحم الحجرى

C

Canadian Environmental protection Act (CEPA)	قانون حماية البيئة الكندى
Capillary	الشعرى
Capillary fringe	الشراشيب الشعرية
Capillary water	الماء الشعرى
Carbon	الكربون
Carcinogens	المواد المسرطنة
Cation exchange capacity	سعة التبادل الكاتيونى
Cellobiose	سيللوبيوز
Central metabolic pathways	مسارات التمثيل المركزى
CERCLA : Comprehensive environmental response	الاستجابة البيئية الشاملة
Chemical oxidation	الأكسدة الكيميائية
Chemical oxygen demend	مطلب الأكسجين الكيميائى
Chemical treatment process	عملية المعاملة الكيميائية
Chlorinated aliphatic compounds (CAC's)	المركبات الأليفاتية الكلورينية
Clay	الصلصال – الطين
Cleanup goals	أهداف التنظيف
Cleanup option	اختيار التنظيف
Cleanup time	وقت التنظيف
Clean water act (CWA)	قانون نظافة الماء
Clostridium sp.	أنواع الكلوستريديوم
Closure	الاغلاق
Code of federal regulation	دستور التشريع الفيدرالى

Codisposal	التخلص التصادفى
Coke oven	فرن الفحم
Colloidal filtration theory	نظرية الترشيح الغروى
Cometabolism	التمثيل التصادفى
Competitor (S)	المنافس – المتنافس
Compost (ing)	خليط من أوراق الشجر والروث
Computer code	شفرة الحاسب الآلى
Confined treatment facility	وسيلة المعاملة المغلقة
Congeners	الأقران
Connectivity	الارتباط
Conservation	المحافظة على القديم
Consortium	الاتحاد
Contact	التلامس
Contaminants	الموسخات
Continuity equation (S)	معادلة الاتصال
oxidation–Co	الأكسدة التصادفية
Core	المركز
Corrosivity	التآكل
Corynebacterium	كورينيباكتير يويم
Critical miecllc concentration	تركيز الجسم الحرج
Cross – sectional area	المساحة العبورية
Crude oil	الزيت الخام

D

Debris	حطام – أنقاض
Dechlorination	فقد الكلورة
Deformation	فقد التكوين
Degreasers	فقد التشحيم
Dehalogenation	فقد الهالوجينية

Denitrification	فقد النترتة
Denitrifiers	فقد محدثى النترتة
Density	الكثافة
Desorption	التحرر – عكس الادمصاص
Desul fobacterium sp.	أنواع البكتريا المزيلة للكبريت
Detection limit	حد التقدير
Diffusion	الانتشار
Dioxin	الديوكسين
Discrete element	العنصر المتفرد
Disking	عمل الأقراص
Dispersants	المواد الناشرة
Dispersion	الانتشار
Dissolved organic carbon	الكربون العضوى المذاب
Drainage	الصرف

E

Effluent (S)	المتدفق – المتدفقات
Effluent standards	قياسية التدفق
Elevation head	رأس الصعود
Electron acceptor (S)	مستقبل أو مستقبلات الالكترون
Electron donor	مانح الالكترون
Electron sink	مغطس الالكترون
Emissions	الانبعاثات
Emulsifuing agents	المواد المستحلبة
Encapsulation	الكبسلة
Energy source	مصدر الطاقة
Enhanced composting	السباخ المحفز
Enrichment	الانماء
Enzyme (S)	الإنزيم – الإنزيمات

Epoxides	الابيوكسيدات – فائقة الأكسدة
Escherichia coli	ايشيريشياكولاى
Etiological agents	المواد المتعلقة بالأمراض
Evaporation	التبخير
Excavation	الحفر
Experimental design	تصميم التجربة
Explosives	المفرقعات
Ex – situ	خارج مكان المخلفات
Extraction	الاستخلاص

F

Facilitated transport	النقل المطور
Facultative anaerobic microorganisms	الكائنات الدقيقة اللا هوائية الاختيارية
Fate and transport	المصير والنقل
Faults	الأخطاء
Federal plant pest Act	قانون الأفات النباتية الفيدرالى
Federal register	المسجل الفيدرالى
Fermentation	التخمر
Fertilizer (S)	السماد – الأسمدة
Field capacity (ies)	السعة الحقلية
Field implementation	التنفيذ الحقلى
Filtration	الترشيح
Finite difference	الاختلاف الدقيق
Finite – element	العنصر الدقيق
Flavobacterium	الفلافوبكتريوم
Flow	الانسياب
Flowmeters	مقاييس الانسياب
Flowmodels	نماذج الانسياب
Fluid	السائل

Fluid density	كثافة السائل
Fluid flux	تدفق السائل
Flushing	التدفق المفاجىء
Fouling	فاسد
Fracture flow	انسياب المتمزقات
Fractured bedrock	الصخر الممزق
Freons	الفريونات
Fuels	الوقود
Fuel oil	زيت الوقود
Full scale	المستوى الكامل
Furfural (S)	الفورفورال (الدهيدسائل)

G

Gamma ray activity	نشط أشعة جاما
Gas	الغاز
Gas chromatography	الكروماتوجرافى الغازى
Gas chromatography/mass spectrometry (GC / MS)	الكروماتوجرافى الغازى المزود بمطياف الكتلة
Gas flow	انسياب الغاز
Gas oils	الزيوت الغازية
Gene expression	التعبير الجينى
Genetic exchange	التبادل الوراثى
Genefisally engineered microorganisms	الكائنات الدقيقة المهندسة وراثيا
Geochemical models	النماذج الكيميائية الجيولوجية
Geochemical processes	العمليات الكيميائية الجيولوجية
Geologic structure	التركيب الجيولوجى
Geomembrane (S)	الغشاء الأرضى
Geotextiles (S)	المنسوجات الأرضية
Governing equation	المعادلة الحاكمة

Granular activated carbon (GAC)	الكربون المنشط المحبب
Gravitational acceleration	إسراع الجذب الأرضى
Gravitational water	ماء الجذب الأرضى
Gradation	التدريج
Great alkes	البحيرات العظمى
Grids	الشباك المتصالبة من القضبان
Ground penetrating radar	الرادار الفاقد للأرض
Ground water	الماء الأرضى
Ground water flow	انسياب الماء الأرضى
Ground water flow models	نماذج انسياب الماء الأرضى
Ground water recovery	استرجاع الماء الأرضى

H

Half life	نصف فترة الحياة
Hazardous waste	النفايات الضارة
Hazardous waste sites	مواقع النفايات الضارة
Heat	الحرارة
Heating oil	زيت التسخين
Heavy metals	العناصر الثقيلة
Heavy oil	الزيت الثقيل
Henry's law	قانون هنرى
Herbicides	مبيدات الأعشاب
Heterocyclic compounds	المركبات غير المتجانسة الحلقية
High density polyethylene	بولى اثيلين عالى الكثافة
High performance liquid chromatography (HPLC)	الكروتوجرافى السائل على الأداء
Humus	الدبال
Hydraulic	هيدروليكى
Hydraulic conductivity	التوصيل الهيدروليكى

Hytraulic gradient	التدرج الهيدروليكى
Hydrocarbons	الايدروكربونات
Hydrodynamic advection – dispersion equation (APE)	معادلة الانتشار والحمل الأفقى الديناميكى المائى
Hydrogen	الأيدروجين
Hydrogen peroxide	فوق أكسيد الكربون
Hydrogeology	الجيولوجيا المائية
Hydrolysis	التحليل المائى
Hydrolytic dehalogenation	فقد الهالوجين بواسطة التحلل المائى
Hygroscopic	هيجروسكوبية

I

Ignitability	القابلية للاشتعال
Immiscible fluids	السوائل غير القابلة للامتزاج
Impermeable layer	الطبقة غير المنفذة
Incineration	الحرق
Indigenous microorganisms	الكائنات الدقيقة المتوطنة
Indolic acids	أحماض الاندوليك
Industrial solvents	المذيبات الصناعية
Infiltration	الترشيح
Infrared gas analysis	تحليل الغاز للأشعة تحت الحمراء
Inhibitory factors	عوامل التثبيط
Injection	الحقن
Inorganic nutrients	المغذيات غير العضوية
Limiting bacterial population	المجموع البكتيرى المحدد
In - situ	فى نفس الموقع
In – situ bioremediation	المعالجة الحيوية فى نفس مكان النفايات
Interactive methods	الطرق المتداخلة
Interim measures	المقاييس المؤقتة

Intermediates	الوسائط – المواد الوسيطة
Iron – reducing microorganisms	الكائنات الدقيقة المختزلة للحديد
Iron reduction	اختزال الحديد
Irrigation system	نظام الرى
Inter species hydrogen transfer	نقل الأيدروجين بين الأنواع

J

Jet fuel	وقود الطائرات

K

K = permeability	النفاذية
K = Hydraulic conductivity	التوصيل الهيدروليكى
Koc = organic carbon partition	معامل توزيع الكربون العضوى
Kow = octarol water partition	معامل توزيع الأوكتانول والماء

L

Logoon	بحيرة ضحلة
Land ban	تحريم الأرض
Land disposal	التخلص الأرضى من النفايات
Land farming	العمليات الزراعية الأرضية
Land treatment	معاملة الأرض
Land fill	التخلص من النفايات بالدفن فى الأرض
Large – quantity generators (LQG's)	مولدات الكمية الكبيرة
LDR's = Land disposal restrictions	قيود التخلص الأرضى من النفايات
Leachate	ماء الغسيل أو الماء من التسرب
Leaching	التسرب
Legislation	التشريع
Liability	العقلانية
Light nonaqueous – phase liqud (LNAPL's)	السائل فى المرحلة اللا مائية الضوئية
Ligninase	إنزيم ليجنينيز

Liner	الطبقة المبطنة
Liquid limit	حدود السائل
Loading rates	معدلات التحميل
Lubricating oils	زيوت التشحيم

M

Macronutrients	المغذيات الكبرى
Manure	السباخ البلدى
Mass balance	اتزان الكتلة
Mass transfer	نقل الكتلة
Material safety data sheet (MSDS)	استمارة بيان أمان المادة
Matrix	النسيج الغشائى – المنبت
Mesophilic	الميزوفيلية
Metabolism	التمثيل
Metals	المعادن
Methanobacterium sp.	أنواع البكتريا التى تنتج الميثان
Metharogenesis	نشوء الميثان
Methanogens	مولدات الميثان
Methanogenic consortia	مجموع الكائنات الدقيقة التى تولد الميثان
Methanotroph (S)	متغذيات الميثان
Methylotrophs	متغذيات الميثيل
Michaelis – Menton kinetc's	حركيات ميخائيل – منثون
Microcosm	النظام البيئى الصغير
Microorganisms	الكائنات الدقيقة
Microtox	التقدير الدقيق للسمية
Migration	الهجرة
Mineralization	المعدنة
Mixed substrate utilization	استخدام الوسيط المختلط
Mixed wastes	النفايات المختلطة

Mobility	الحركة
Model	النموذج
Moisture	الرطوبة
Moisture holding capacity	سعة مسك الرطوبة
Monitoring	الاستكشاف
Mulch (es)	الأغطية النباتية
Minicipal wastes	نفايات البلديات
Mutagens	المواد المطفرة

N

Natural gas	الغاز الطبيعى
Natural organic matter (NOM)	المادة العضوية الطبيعية
Non – growth substrate	الوسيط غير النامى
Nonhalogenated compounds	المركبات اللا هالوجينية
Numerical approximation	التقريبات العددية
Numerical solutions	المحاليل العددية
Nutrient concentration	تركيز المادة المغذية
Nutrient formulations	مستحضرات المادة المغذية
Nutrient supplementation	إضافات المادة الغذائية
Nutrients	المواد المغذية

O

Octarol – water partition coefficient	معامل التوزيع الجزئى بين الأوكتانول والماء
Off - gas	الغاز الخارج
Oil pollution Act	قانون تلوث الزيت
Oil and grease	الزيت والشحم
Oil spill	انسكاب الزيت
Oil – water separator	فاصل الزيت – الماء
Oleophilic fertilizers	الأسمدة المحبة للدهون
On – site treatment	المعاملة فى نفس الموقع

OPA = oil pollution Act	قانون تلوث الزيت
Oxidants	المواد المؤكسدة
Oxidation - reduction	الأكسدة – الاختزال
Oxygenases	إنزيمات الأكسدة
Ozone	الأوزون

P

PAH = polaromatic hydro carbon	الأيدروكربون عديد العطرية
Particle - size	حجم الجسيم
Passive bioremediation	المعالجة الحيوية السالبة
PCB = polychlorinated biphenyls	بيفينيل عديد الكلورة
Penetration zone	منطقة النفاذية
Perched zones	مناطق الربط
Percolation	الترشيح
Permanent bonding	الربط الدائم
Permeability	النفاذية
Pesticids	مبيدات الأفات
Persistence	الثبات
pH	درجة الحموضة
Photolysis	الانهيار الضوئى
Photo synthetic (anoxygenic)	البناء الضوئى (نقص الأكسجين)
Physiochemical	طبيعى كيميائى
Plasmid (S)	بلازميد – بلازميدات
Plowing	الحرث
Polycyclic aromatic hydrocarbons	ايدروكربونات عطرية عديدة الحلقة
Polyethylene	بولى اثيلين
Polymers	بوليمرات
Power rate model	نموذج معدل القوة
Precipitation	الترسيب

Pressure effect	تأثير الضغط
Prepared bed	المرقد المجهز
Protozoa	بروتوزوا

Q

Quantum yield	ناتج الكوانتم
Quaternary ammonium compounds	مركبات الأمونيوم الرباعية
Quaternary carbon	الكربون الرباعى

R

Radial diffusion model	نموذج انتشار الإشعاع
Recycle	إعادة التدوير
Reduction	الاختزال
Regulations	التشريعات
Remediation	المعالجة
Remote compounds	المركبات
Removal actions	أفعال الإزالة
Rizosphere	ريزوسفير
Ring cleavage	انقسام الحلقة
Risks	المخاطر
Rotating – disk bioreactor	المفاعل الحيوى ذات القرص الدوار

S

Safety	الأمان
Salinity	الملوحة
Scavengers	الكاسحات
Secondary combustion chamber	غرفة الاحتراق الثانوية
Secondary contaminant	الملوثات الثانوية
Security	الأمن
Sequestration	العزل – الفصل

Slurrying	عمل الروبة
Slurry – phase reactor	مفاعل مرحلة الروبة
Soil piles	بالات التربة
Solubilization	الذوبانية
Sorption	الامتصاص
Structure – biodegradability relationship	العلاقة بين التركيب والانهيار الحيوى
Substituents	المواد الاحلالية
Super fund sites	المواقع ذات الميزانيات الكبيرة
Surfactants	المواد ذات النشاط السطحى
Swep	الكنس
Synergism	التنشيط

T

2,4,5 - T	مبيد الحشائش ٢,٤,٥ – تى
Temperature	درجة الحرارة
Thermophilic	محب للحرارة
Toxic (toxicity)	سام (السمية)
Toxic substances control act (TSCA)	قانون السيطرة على المواد السامة
Transformation	التحول
Transport	النقل
Treatability studies	دراسات المعاملة
Treatment	المعاملة
Treatment / Storage / Disposal Facilities (TSD)	إمكانيات المعاملة / التخزين / التخلص
Trickling filter	مرشح التنقيط
Triple rinsing	الغسيل الثلاثى
TNT = trinitrotoluene	تراى نيتروتولين
Turbulence	الهياج – الدوامات

U

Underground storage tanks	خزانات التخزين تحت الأرض

US. Department of agriculture (USDA)	وزارة الزراعة الأمريكية
US. Environmental protection agency (EPA)	وكالة حماية البيئة الأمريكية
Unsaturated flow models	نماذج الانسياب غير المشبع
Unsaturated zone	الأرض غير المشبعة
UV - irradiation	الإشعاع بالأشعة فوق البنفسجية
UV light	الضوء فوق البنفسجى

V

Vacuum	التفريغ
Vacuum wells	آبار التفريغ
Vodose zone	طبقة الفادوز
Vapor	البخار
VC = Vinyl chloride	كلوريد الفينيل
Vent wells	الآبار المهواة
Venting rate	معدل التهوية
Ventilation systems	نظم التهوية
Viscosity	اللزوجة
Volatile compounds	المركبات المتطايرة
Volatile organic compounds (VOC's)	المركبات العضوية المتطايرة
Volatile organic pollutants	الملوثات العضوية المتطايرة
Volatility	القابلية للتطاير
Volatilization	التطاير

W

Waste	النفايات
Waste treatment plant	مصنع معاملة النفايات
Wastewater	الماء العادم
Water table	جدول الماء
Watershed	متجمع الأمطار
Wells	الآبار

Windrow	الركام
Wood chips	رقائق الخشب
Wood – preserving wastes	نفايات حفظ الخشب

Y

Yeast	الخميرة
Yield (aquifer)	المحصول (الطبقة الصلبة المائية)
Zero – order kinetics	حركيات مرتبة الصفر

قائمة مطبوعات

الأستاذ الدكتور زيدان هندي عبدالحميد

أستاذ كيمياء المبيدات والسموم بكلية الزراعة جامعة عين شمس

م	اسم الكتاب	سنة الطبع	الناشر
١	الاتجاهات الحديثة في المبيدات ومكافحتها ٢ ج	١٩٩٥	الدار العربية
٢	وقاية النباتات والامن الغذائي	١٩٩٥	المكتبة الاكاديمية
٣	الافات الحشرية والحيوانية	١٩٩٥	المكتبة الاكاديمية
٤	الملوثات الكيميائية والبيئة	١٩٩٦	الدار العربية
٥	افات النخيل والتمور	١٩٩٦	المكتبة الاكاديمية
٦	اساسيات العلوم البيئية الزراعية	١٩٩٨	كلية الزراعة جامعة عين شمس
٧	انقلاب الجنس وفقد المناعة بين المبيدات والهرمونات	١٩٩٩	كانزا جروب
٨	المكافحة المستنيرة للامراض النباتية	١٩٩٩	كانزا جروب
٩	انتاج القطن ونظم السيطرة المتكاملة علي الافات	١٩٩٩	الدار العربية
١٠	التسمم الغذائي والملوثات الكيميائية	١٩٩٩	الدار العربية
١١	تحليل مبيدات الافات	١٩٩٩	المكتبة الاكاديمية
١٢	هموم الانسان والبيئة المبيدات / الديوكسينات / الدخان الاسود / التليفون المحمول	٢٠٠٠	كانزا جروب
١٣	فساد الارض وتدمير الانسان المبيدات / المخدرات / الادوية / الهندسة الوراثية	٢٠٠٠	كانزا جروب
١٤	المبيدات الفطرية ومكافحة الامراض النباتية	٢٠٠٠	كانزا جروب
١٥	ترشيد المبيدات في مكافحة الافات	٢٠٠٠	كانزا جروب
١٦	الموارد المائية والاتساخ بالمبيدات	٢٠٠٠	كانزا جروب

١٧	السمية البيئية والتفاعلات الحيوية	٢٠٠٠	الدار العربية
١٨	مخاطر المبيدات علي الصحة العامة والبيئة	٢٠٠٢	كانزا جروب
١٩	التكنولوجيا الحيوية والجزيئية في محاربة الأفات الزراعية والاجهادات البيئية	٢٠٠٢	كانزا جروب
٢٠	السموم النباتية ومكافحة الافات	٢٠٠٢	كانزا جروب
٢١	نسخ وتقليد المبيدات	٢٠٠٣	كانزا جروب
٢٢	وبائية التعرض المزمن لمبيدات بين الصحة العامة والبيئة	٢٠٠٣	كانزا جروب
٢٣	مستحضرات وتطبيقات المبيدات بين القديم والحديث	٢٠٠٣	كانزا جروب
٢٤	بكتيريا باسيلليس ثورينجينسيز رائدة المبيدات الحيوية	٢٠٠٣	كانزا جروب
٢٥	الادارة المتكاملة لمكافحة افات نخيل التمر	٢٠٠٤	كانزا جروب
٢٦	تخليق وتصنيع المبيدات ٢ ج	٢٠٠٤	كانزا جروب
٢٧	الجاذبات الجنسية "الفورمونات"	٢٠٠٤	كانزا جروب
٢٨	الادارة المتكاملة في مكافحة الاعشاب "الحشائش الضارة"	٢٠٠٥	كانزا جروب
٢٩	مقاومة الافات لفعل المبيدات (المشكلة والحلول)	٢٠٠٥	كانزا جروب
٣٠	الامان النسبي للمبيدات الميكروبية والحيوية	٢٠٠٦	كانزا جروب
٣١	ادارة التعامل مع التسمم بالمبيدات	٢٠٠٦	كانزا جروب
٣٢	التأثيرات الصحية والبيئية للمبيدات والغازات في حرب الخليج	٢٠٠٦	كانزا جروب
٣٣	المرشد في مكافحة افات المنازل والصحة العامة	٢٠٠٦	كانزا جروب
٣٤	المبيدات والسرطان في الانسان	٢٠٠٨	كانزا جروب

٣٥	مبيدات التربة الزراعية	٢٠٠٨	كانزا جروب
٣٦	المختصر الحديث في علم السموم (التوكسيكولوجي) والمبيدات	٢٠٠٨	كانزا جروب
٣٧	المبيدات والطاقة	٢٠٠٨	كانزا جروب
٣٨	المبيدات : الخطر الداهم علي الاطفال والرضع والكبار	٢٠٠٨	كانزا جروب
٣٩	مقومات اتخاذ قرار الادارة المتكاملة للسيطرة علي الافات والمبيدات والاعداء الطبيعية	٢٠٠٩	كانزا جروب
٤٠	دليل التداول الامن بين مستخدمي وتجار المبيدات (التشريع والتدريب)	٢٠٠٩	كانزا جروب
٤١	كيفية وطرق احداث فعل المبيدات علي الحشرات والنبات والثدييات	٢٠٠٩	كانزا جروب
٤٢	حماية البيئة	٢٠٠٩	كلية الزراعة
٤٣	تمثيل المبيدات في الكائنات الحية ودورها في تحديد الفاعلية والاضرار البيئية والصحية	٢٠٠٩	كانزا جروب
٤٤	المعالجة الحيوية للتخلص من بقايا ومخلفات المبيدات في المكونات البيئية	٢٠٠٩	كانزا جروب

مطابع الدار الهندسية
موبايل: ٠١٢٢٢٤١٩٠١١ فاكس: ٢٧٥٤٤٥٥٦



أ.د زيدان هندى عبد الحميد زيدان

* بكالوريوس العلوم الزراعية "حشرات" كلية الزراعة جامعة عين شمس ١٩٦٣.
* ماجيستير العلوم الزراعية "كيمياء مبيدات" كلية الزراعة جامعة عين شمس ١٩٦٦.
* دكتوراه فلسفة العلوم الزراعية "مبيدات الآفات" كلية الزراعة جامعة عين شمس ١٩٦٩.
* مدرس فى علوم وقاية النبات ١٩٦٩ - ١٩٧٤ بكلية الزراعة جامعة عين شمس.
* أستاذ مساعد فى علوم وقاية النبات ١٩٧٤ - ١٩٧٩ بكلية زراعة جامعة عين شمس.
* أستاذ فى علوم وقاية النبات ١٩٧٩ وحتى الآن بكلية الزراعة جامعة عين شمس.
* وكيل كلية الزراعة جامعة عين شمس لشئون الدراسات العليا ١٩٩٢ - ١٩٩٨.
* مستشار علمى لشركة سوميتومو كيميكل اليابانية للمبيدات منذ ١٩٧٨ وحتى الآن فى مصر والدول العربية.
* المشاركة فى معظم المؤتمرات المحلية والعالمية فى مجالات وقاية النبات - كيمياء المبيدات - المكافحة المتكاملة للآفات - المشاكل الخاصة بالتلوث البيئى.
* المشاركة فى العديد من الدورات الخاصة بالتوعية بمخاطر المبيدات والملوثات البيئية الأخرى فى مصر والدول العربية الأخرى.
* الأشتراك فى المشروعات القومية الخاصة بالمكافحة المستنيرة للآفات وال... والمكافحة الحيوية للآفات.
* عضو فى العديد من الجمعيات فى مجالات وقاية النبات والبيولوج... وكيمياء المبيدات والتوكسيكولوجى والمبيدات والتلوث البيئى.

